

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE ET BIOLOGIE CELLULAIRES**

**PAR
SAID BARAZZOUK**

**ÉTUDE DES CELLULES PHOTOÉLECTROCHIMIQUES À BASE DE
NANOPARTICULES D'OR ET DE NANOTUBES DE CARBONE**

MARS 2006

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.



Au nom d'Allah le Très Miséricordieux, le Tout Miséricordieux

DÉDICACE

À mes très chers parents, mes frères et sœurs, ma chère épouse et à tous ceux
qui me sont chers; à titre de reconnaissance, d'amour et d'affection je leur dédie
ce travail.

REMERCIEMENTS

Je remercie mes directeurs de thèse, le Dr. Surat Hotchandani et le Dr. Robert Carpentier, de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé la liberté de prendre de nouvelles initiatives.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Dr. Hotchandani. Son implication, son support, sa patience, son appui, ses conseils, ses suggestions, sa présence et son apport financier m'ont été d'une grande aide. De plus, Surat est une personne aimable, plaisante, sincère et dévouée, ce qui nous a permis de développer au fil des années, une belle relation amicale.

Je tiens aussi à remercier le Dr. Prashant V. Kamat du Radiation Laboratory (University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA), où la majorité de mon projet de doctorat a été réalisée, de m'avoir accepté parmi son équipe de chercheurs et pour sa contribution à ma formation scientifique.

Lors des études graduées, la réussite et la concrétisation d'un projet de recherche requièrent toute la confiance et la collaboration de plusieurs personnes, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à atteindre cet objectif.

RÉSUMÉ

L'étude des interactions entre les nanoparticules métalliques d'or (AuNP) et des molécules fluorescentes (fluorophores) attachées à leur surface a suscité un grand intérêt depuis plus d'une décennie. Cet intérêt s'est accentué davantage récemment grâce aux propriétés très intéressantes des AuNP. Nous avons exploité les interactions AuNP-fluorophore ainsi que le rôle bénéfique des AuNP pour fabriquer et étudier de nouvelles cellules photoélectrochimiques (CPE) basées sur la photosensibilisation de films semiconducteurs nanocristallins. Nous avons aussi réussi pour la première fois à concevoir une CPE fait de nanotubes de carbone. Le présent travail est un effort pour comprendre et mettre en évidence l'existence des interactions, à l'état excité, dans les systèmes AuNP-fluorophore et à élucider les mécanismes de transfert des charges photoinduites dans ces systèmes. Ainsi, notre objectif principal est de concevoir et comprendre le fonctionnement des CPE à base de ces systèmes.

Afin d'atteindre notre objectif, nous avons étudié les interactions entre les molécules excitées de la chlorophylle-a (Chla) et les nanoparticules métalliques d'or (AuNP). L'intensité d'émission de Chla a été atténuée en présence des AuNP. Le processus dominant responsable de cette atténuation est celui de transfert d'électron photoinduit à partir de Chla excitée vers les AuNP. Pourtant, due à un chevauchement entre le spectre de fluorescence de Chla et le spectre d'absorption des AuNP, la participation du processus de transfert d'énergie dans le processus d'atténuation ne peut être écartée. Le mécanisme de transfert d'électrons photoinduits est confirmé par la modulation électrochimique de la fluorescence de Chla déposée sur un film de AuNP. En effet, en absence de potentiel appliqué, la Chla déposée sur un film de AuNP montre une très faible intensité de fluorescence à cause du processus de transfert d'électron. Cependant, lors d'application de potentiels électrochimiques négatifs sur ce film

(AuNP/Chla) nous avons observé une augmentation de l'intensité de fluorescence de Chla. Les nanoparticules d'or, sous l'effet de potentiel négatif, deviennent négativement chargées et permettent ainsi l'élimination du processus de transfert d'électrons à partir de Chla excitée vers les nanoparticules d'or. Ceci a pour résultat l'augmentation du processus radiatif. En outre, nous avons démontré que les AuNP sont à la fois de bons accepteurs et de bon transporteurs d'électrons.

Nous avons par la suite construit et étudié des cellules photoélectrochimiques (CPE) à base de la Chla et des nanoparticules d'or. Par ailleurs, il est reconnu que le processus de recombinaison de charges photoinduites est néfaste pour le bon fonctionnement des CPE. Une étude élaborée de la CPE à base de la Chla a révélé que sa bonne performance est due principalement au rôle bénéfique des AuNP à accepter les électrons photogénérés dans la Chla et à les transporter rapidement vers l'électrode collectrice. Cela aide à la réduction du taux de recombinaison de charges photoinduites, et par conséquent à une meilleure efficacité de génération de photocourant dans la CPE utilisant les AuNP.

Finalement, nous avons conçu et étudié la première CPE à base de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT). Les films de SWCNT déposés électrophorétiquement sur des électrodes optiquement transparentes sont photoélectrochimiquement actifs et génèrent du photocourant lors d'excitation avec la lumière visible. Les expériences d'absorption transitoire résolue dans le temps confirment la séparation des charges suite à l'excitation des SWCNT par l'impulsion laser. La relaxation des porteurs de charges photogénérés dans le SWCNT vers le gap de plus basse énergie se produit dans ~ 1 ps. Une faible efficacité de conversion de photons en courant électrique de l'ordre de 0,15 % suggère que la majorité des porteurs de charges sont perdus par le processus de recombinaison. Ainsi, en minimisant les interactions inter-tubes, il serait possible d'améliorer la performance de la CPE à base de SWCNT.

FORME DE LA THÈSE

Ce travail est, en général, présenté conformément aux normes de présentation des travaux de recherche dans les programmes d'études avancées de l'UQTR. Toutefois, les modifications citées et expliquées ci-dessous ont été apportées.

Les deux articles inclus dans cette thèse (chapitres 4 et 6) ont été publiés dans la revue "*Journal of Physical Chemistry B*" (JPC). Aussi, le troisième article (chapitre 5) a été publié dans la revue "*Journal of Applied Physics*" (JAP). Pour conserver l'uniformité des autres chapitres avec ces articles, j'ai opté pour l'utilisation des normes du JPC pour la présentation des références de tous les chapitres (excepté Ch. 5, qui est présenté selon les normes du JAP).

Par ailleurs, pour faciliter la tâche du lecteur, chaque figure a été mise avec sa légende sur la même page à la fin de chaque article. Un dernier changement par rapport à la forme des articles soumis, étant la numérotation des figures afin d'organiser correctement la liste générale des figures. Ainsi, à titre d'exemple, la figure 1 du premier article (chapitre 4) est numérotée : figure 4.1.

CONTRIBUTION DES AUTEURS DES ARTICLES PRÉSENTÉS DANS CETTE THÈSE

Les résultats de la présente thèse constituant les chapitres 4, 5 et 6 sont rédigés sous forme d'articles scientifiques. Il est important de mentionner la contribution de chacun des auteurs dans ces trois articles :

1. Saïd Barazzouk, Surat Hotchandani, K. Vinodgopal and Prashant V. Kamat "Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation" *J. Phys. Chem.* 2004, 108, 17015-17018.
2. Saïd Barazzouk and Surat Hotchandani "Enhanced Charge Separation in Chlorophyll *a* Solar Cell by Gold Nanoparticles" *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 7744-7746.
3. Saïd Barazzouk, Prashant V. Kamat and Surat Hotchandani "Photoinduced Electron Transfert between Chlorophyll *a* and Gold Nanoparticles" *J. Phys. Chem.* 2005, 115, 11054-11061.

Je tiens donc à souligner que j'ai planifié et mené toutes les expériences, fait les traitements des données ainsi que les calculs nécessaires des trois articles. La présence de M. Vinodgopal sur le premier article est seulement due au fait que ce dernier m'a initié à la technique de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde. Par ailleurs, j'ai rédigé les versions préliminaires des deux premiers articles alors que mon directeur de recherche M. Hotchandani et son collaborateur M. Kamat les ont complétés et les ont soumis aux journaux. Quant au troisième article, j'ai mené sa rédaction jusqu'à la soumission finale.

DU MÊME AUTEUR

Mes études graduées (maîtrise et doctorat) m'ont permis d'élargir mes connaissances scientifiques, d'élaborer une carrière de chercheur scientifique chevronné, de m'impliquer dans divers projets de recherche, et enfin, de publier dix-huit articles dans de prestigieux périodiques scientifiques internationaux dont les références sont citées ci-dessous.

1. **Barazzouk, S.** and Hotchandani, S., (2006) *MoO₃-based sensor for NO, NO₂ and CH₄ detection*. Sensors & Actuators: B. Chemical (Accepté le 17 janvier 2006).
2. **Barazzouk, S.**, Kamat, P.V., and Hotchandani, S., (2005) *Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll a and Gold Nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B. 109: 716-723.
3. **Barazzouk, S.** and Hotchandani, S., (2004) *Enhanced Charge Separation in Chlorophyll a Solar Cell by Gold Nanoparticles*. Journal of Applied Physics 96: 7744-7746.
4. **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., Vinodgopal, K., and Kamat, P.V. (2004) *Visible Light Induced Current Generation at Single Wall Carbon Nanotube Films*. Journal of Physical Chemistry B. 108: 17015-17018.
5. Kamat, P.V., Thomas, K. G., **Barazzouk, S.**, Girishkumar, G.; Vinodgopal, K., and Meisel, D. (2004) *Self-Assembled Linear Bundles of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Alignment and Deposition as a Film in a dc Field*. Journal of the American Chemical Society 126: 10757-10762.
6. Thomas, K. G., **Barazzouk, S.**, Ipe, B. I.; Joseph, S. T. S., and Kamat, P.V. (2004) *Uniaxial Plasmon Coupling through Longitudinal Self-Assembly of Gold Nanorods*. Journal of Physical Chemistry B. 108: 13066-13068.
7. Jourdani, R., Outzoughit, A., Oueriagli, A., Aitelhabti, D., Ameziane, E. L., **Barazzouk, S.**, and Hotchandani, S., (2003) *Structural, Optical and Electrochromic Properties of Nanocrystalline TiO₂ Thin films prepared by Spin Coating*. Active and Passive Electronic Components 27: 125-131.

8. Kamat, P.V., **Barazzouk, S.**, and Hotchandani, S. (2002) *Electrochemical modulation of fluorophore emission on a nanostructured gold film*. *Angewandte Chemie International Edition*. 41: 2764-2767
9. **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., and Kamat, P.V. (2002). *Unusual behavior of C₆₀-ferrocene cluster films*. *Journal of Materials Chemistry* 12: 2021-2025
10. Sudeep, P. K., Ipe, B. I., George Thomas, K., George, M. V., **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., and Kamat, P.V. (2002) *Fullerene functionalized gold nanoparticles. A self assembled photoactive antenna-metal nanocore assembly*. *Nano Letter*. 2: 29-35
11. Biju, V., Sudeep, P. K., George Thomas, K., George, M. V., **Barazzouk, S.**, and Kamat, P. V. (2002) *Clusters of bis- and tris-fullerenes*. *Langmuir*. 18: 1831-1839
12. Ipe, B. I., George Thomas, K., **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., and Kamat, P.V. (2002) *Photoinduced charge separation in a fluorophore-gold nanoassembly*. *Journal of Physical Chemistry B*. 106 : 18-21
13. **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., and Kamat, P.V. (2001) *Nanostructured fullerene films*. *Advanced Materials*. 13: 1614-1616
14. Imahori, H., Hasobe, T., Yamada, H., Kamat, P.V., **Barazzouk, S.**, Fujitsuka, M., Ito, O., and Fukuzumi, S. (2001) *Spectroscopy and photocurrent generation in nanostructured thin films of porphyrin-fullerene dyad clusters*. *Chemistry Letters*. 784-785
15. Biju, V., **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., George Thomas, K., George, M.V., and Kamat, P.V. (2001) *Photoinduced electron transfer between 1,2,5-triphenylpyrrolidinofullerene cluster aggregates and electron donors*. *Langmuir*. 17: 2930-2937
16. Kamat, P.V., **Barazzouk, S.**, Hotchandani, S., and George Thomas, K. (2000) *Nanostructured thin films of C₆₀-aniline dyad clusters. Electrodeposition, charge separation and photoelectrochemistry*. *Chemistry European Journal*. 6: 3914-3921
17. Kamat, P.V., **Barazzouk, S.**, and Hotchandani, S. (2000) *Electrodeposition of C₆₀ cluster aggregates on nanostructured SnO₂ films for enhanced photocurrent generation*. *Journal of Physical Chemistry B*. 104: 4014-4017
18. **Barazzouk, S.**, Lee, H., Hotchandani, S., and Kamat, P.V. (2000) *Photosensitization aspects of pinacyanol H-aggregates. Charge injection from singlet and triplet excited states into SnO₂ nanocrystallites*. *Journal of Physical Chemistry B*. 104: 3616-3623.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	iv
FORME DE LA THÈSE.....	vi
CONTRIBUTION DES AUTEURS DES ARTICLES PRÉSENTÉS DANS CETTE THÈSE.....	vii
DU MÊME AUTEUR.....	viii
TABLES DES MATIÈRES.....	x
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES SCHEMAS	xxii
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYBOLES.....	xxiii
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	 1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Énergie inépuisable : L'énergie solaire.....	2
1.2.1 Cellules photoélectrochimiques conventionnelles.	3
1.2.2 Cellules photoélectrochimiques basées sur la photosensibilisation.....	4
1.3 Les nanoparticules métalliques d'or (AuNP).....	5
1.4 Les nanotubes de carbones : Propriétés et avantages...	7
1.4.1 Dès fullerènes aux nanotubes de carbone.....	7

	Page
1.4.2 Propriétés des nanotubes de carbone.....	8
1.5 Métaux et semiconducteurs colloïdaux.....	10
1.5.1 Synthèse contrôlée des nanoparticules d'or (AuNP).....	10
1.5.2 Propriétés et avantages des colloïdes.....	10
1.6 Interaction AuNP-fluorophore (sensibilisateur).....	12
1.6.1 Complexation entre les AuNP et les fluorophores attachés à leur surface.....	12
1.6.2 Transfert d'énergie et d'électrons entre les AuNP et les fluorophores attachés à leur surface.....	13
1.7 Objectifs de la recherche.....	15
1.8 Bibliographie.....	24
CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES.....	31
2.1 Le semiconducteur : Généralités.....	31
2.2 Semiconducteurs colloïdaux : Effets de la taille.....	33
2.2.1 Aspect matériel.....	33
2.2.2 Propriétés optiques : Absorption des semiconducteurs colloïdaux	35
2.2.3 Propriétés électroniques : Position des niveaux de bande	36
2.3 Principe de fonctionnement de la cellule photoélectrochimique (CPE).....	38
2.3.1 Efficacité d'absorption de la lumière.....	42
2.3.2 Efficacité d'injection et de collection des charges.....	43
2.4 Théorie de <i>quenching</i> de la fluorescence.....	44

	Page
2.5 Densité d'états : Gap des nanotubes.....	48
2.6 <i>Plasmons</i> dans les nanotubes de carbone mono-paroi..	49
2.7 Bibliographie.....	51
CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	54
3.1 Matériaux et produits.....	54
3.2 Préparation des semiconducteurs colloïdaux TiO_2 et SnO_2	55
3.2.1 TiO_2 colloïdal	56
3.2.2 SnO_2 colloïdal	56
3.3 Préparation des nanoparticules d'or (AuNP).....	57
3.4 Synthèse et préparation d'une suspension de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT).....	58
3.4.1 Position des niveaux de bande.....	58
3.4.2 Préparation d'une suspension de SWCNT dans un solvant organique	59
3.5 Préparation des films semiconducteurs nanocristallins TiO_2 et SnO_2	60
3.5.1 Nettoyage des lamelles OTE.....	60
3.5.2 Procédure de préparation	60
3.5.3 Modification de la surface des films semiconducteurs par des sensibilisateurs (colorants, fluorophores ou <i>nanocomposés</i>)	62
3.6 Mesures expérimentales.....	63
3.6.1 Études en mode stationnaire	63
3.6.1.1 Étude d'absorption et de fluorescence....	64
3.6.1.2 Étude spectroélectrochimique.....	64

	Page
3.6.1.3 Mesures photoélectrochimiques	66
3.6.2 Études en mode transitoire.....	68
3.6.2.1 Spectre général de l'absorption transitoire.....	68
3.6.2.2 Étude des cinétiques de transfert d'électrons.....	69
3.6.3 Mesures microscopiques.....	69
3.7 Appareillage.....	69
3.7.1 Photolyse par éclairs laser dans le domaine de la nanoseconde (ns).....	69
3.7.2 Photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde (fs).....	72
3.7.3 Mesure de la durée de vie d'émission.....	73
3.7.4 Microscopie.....	73
3.7.5 Autres appareillages.....	73
3.8 Bibliographie.....	75
CHAPITRE 4 PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFERT BETWEEN CHLOROPHYLL A AND GOLD NANOPARTICLES.....	77
4.1 Résumé	79
4.2 Abstract	81
4.3 Introduction.....	82
4.4 Experimental section.....	84
4.4.1 Materials and Methods.....	84
4.4.2 Synthesis of Au Nanoparticles	84

4.4.3	Preparation of OTE/TiO ₂ , OTE/Au and OTE/TiO ₂ /Au electrodes	84
4.4.4	Modification of the electrodes with Chla.....	85
4.4.5	Absorption and fluorescence measurements.....	85
4.4.6	Spectroelectrochemical and photoelectrochemical measurements.....	86
4.4.7	Nanosecond laser flash photolysis	86
4.5	Results and discussions.....	87
4.5.1	Absorption characteristics	87
4.5.2	Fluorescence quenching of Chla by gold nanoparticles.....	87
4.5.3	Electrochemical modulation of Chla emission.....	90
4.5.4	Laser photolysis experiments.....	93
4.5.5	Photocurrent generation efficiency.....	96
4.6	Conclusion.....	99
4.7	Acknowledgments.....	99
4.8	References.....	100
CHAPITRE 5	ENHANCED CHARGE SEPARATION IN CHLOROPHYLL A SOLAR CELL BY GOLD NANOPARTICLES.....	115
5.1	Résumé	117
5.2	Abstract	118
5.3	Introduction.....	119
5.4	Experimental section.....	121

	Page
5.5 Results and discussions.....	123
5.6 Conclusion.....	127
5.7 Acknowledgments.....	127
5.8 References.....	128
CHAPITRE 6 SINGLE-WALL CARBON NANOTUBE FILMS FOR PHOTOCURRENT GENERATION. A PROMPT RESPONSE TO VISIBLE-LIGHT IRRADIATION.....	133
6.1 Résumé	135
6.2 Abstract.....	136
6.3 Introduction.....	137
6.4 Experimental section.....	139
6.5 Results and discussions.....	140
6.6 Conclusion.....	142
6.7 Acknowledgments.....	143
6.8 Supporting information available.....	144
6.8.1 Transient absorption of SWCNT film recorded following laser pulse excitation.....	144
6.9 References.....	145
CHAPITRE 7 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	152
7.1 Étude des interactions entre la Chla et les nanoparticules d'or (AuNP)	152
7.1.1 Interactions à l'état fondamental entre la Chla et les AuNP	153
7.1.2 Interactions entre la Chla excitée et les AuNP.....	154

	Page
7.1.3 Les AuNP comme accepteurs d'électrons	155
7.1.4 Les AuNP comme transporteurs d'électrons.....	156
7.2 Cellule photoélectrochimique à base de la Chla et des AuNP.....	157
7.3 Cellule photoélectrochimique à base de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT)	158
7.4 Perspectives de recherche	161
7.4.1 Cellules photoélectrochimiques efficaces à base de systèmes couplés.....	161
7.4.2 Amélioration de l'efficacité des cellules photoélectrochimiques à base de SWCNT.....	163
7.4.3 Senseur à base de AuNP : " <i>Nanosenseur</i> ".....	164
7.5 Bibliographie.....	166

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Comparaison des structures énergétiques dans un semiconducteur et dans un métal.....	11
1.2	Les différentes possibilités de désactivation d'un fluorophore excité (Chla) adsorbé sur la surface des AuNP.....	13
1.3	Illustration du rôle bénéfique des AuNP dans la séparation des charges photoinduites dans la CPE basée sur la photosensibilisation.....	20
2.1	Diagramme énergétique des semiconducteurs (sous vide) (a) intrinsèque, (b) type-n et (c) type-p (tiré de la référence 2). Les abréviations sont expliquées dans le texte.....	33
2.2	Illustration schématique de l'électrode : OTE/Semiconducteur colloïdal/Sensibilisateur en contact avec un électrolyte, où OTE est une électrode optiquement transparente (<i>optically transparent electrode</i>).....	34
2.3	Position des niveaux de bande de plusieurs semiconducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH1 (tiré de la référence 3).	37
2.4	Formation de la charge d'espace à l'intérieur du semiconducteur après le contact de ce dernier avec l'électrolyte. E_C et E_V représentent respectivement le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction (BC) et le plus haut de la bande de valence (BV). E_F et $E_{F,el}$ sont respectivement les niveaux d'énergie de Fermi du semiconducteur et de l'électrolyte.....	38
2.5	Mécanisme de génération du photocourant dans une CPE par photosensibilisation du semiconducteur nanocristallin TiO_2 par des molécules de la Chla.....	39
2.6	Illustration des niveaux d'énergie de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) de TiO_2 , des potentiels redox des états fondamental et excité de la Chla, et du couple redox I_3^-/I^- . Les autres abréviations sont expliquées dans le texte.....	40
2.7	Différents processus de désactivation de l'état excité singulet S_1 ..	45

Figure	Page
2.8 Schéma de la densité d'états d'un nanotube (a) semiconducteur et (b) métallique. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction; E_F est le niveau d'énergie de Fermi.....	49
3.1 Structure de la molécule de chlorophyll- <i>a</i> (Chl <i>a</i>), de fullerène (C_{60}) et d'un nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT).....	55
3.2 Synthèse des nanoparticules d'or (AuNP) par la procédure biphasique de réduction des ions auriques ($AuCl_4^-$).....	57
3.3 Production des nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique.....	59
3.4 Dépôt de TiO_2 colloïde sur OTE pour préparer les films OTE/ TiO_2	61
3.5 Montage expérimental de la technique d'électrodéposition.....	63
3.6 Montage expérimental pour les mesures spectroélectrochimiques.	65
3.7 Montage expérimental pour les mesures photoélectrochimiques...	67
3.8 Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs laser (ns)....	71
4.1 Absorption spectra of toluene solutions of: (a) 14 μM Chl <i>a</i> , (b) 28 μM Au nanoparticles and (c) 1.38 μM C_{60}	106
4.2 Emission spectra of 5.25 μM Chl <i>a</i> in toluene recorded in the presence of different concentrations of Au nanoparticles : (a) 0, (b) 26, (c) 43, (d) 87, (e) 130, (f) 174, (g) 260 and (h) 347 μM . Excitation wavelength was 433 nm. The insert shows Stern-Volmer plot of the quenching of Chl <i>a</i> by gold nanoparticles. The fluorescence intensity was monitored at 675 nm.....	107
4.3 Absorption spectra of toluene solutions of 5.25 μM Chl <i>a</i> in the presence of different concentrations of Au nanoparticles: (a) 0, (b) 37.5, (c) 75 and (d) 150 μM . The inset shows the absorption spectra of different concentration of Au nanoparticles in toluene: (a) 22, (b) 150 and (c) 300 μM	108

Figure	Page
4.4 Emission spectra of OTE/Au/Chla at different negative applied potentials: (a) 0, (b) -20, (c) -40, (d) -60, (e) -80 and (f) -100 mV. Spectrum (g) is the emission of Chla deposited on plain OTE. Excitation wavelength: 433 nm. The electrode was maintained at a set of negative potential vs. SCE (electrolyte: 0.1 M lithium perchlorate in deionized water) for 3 min before recording the individual emission spectrum. Insert shows the fluorescence response of OTE/Au/Chla at 750 nm during two electrochemical scans.....	109
4.5 (a) Absorption spectrum of 300 μM Au nanoparticles in toluene and (b) emission spectrum of 5.25 μM Chla in toluene (Excitation wavelength: 433 nm).....	110
4.6A Transient absorption spectra recorded 7 μs after the laser flash (532 nm) of toluene solutions of: (a) 14 μM Chla, and (b) Chla (14 μM) + 28 μM gold nanoparticles.....	111
4.6B Transient absorption spectra recorded 7 μs after the laser flash of toluene solutions of: (a) Chla (14 μM) + 1.38 μM C ₆₀ and (b) Chla (14 μM) + Au (28 μM) + C ₆₀ (1.38 μM). The insert shows (a) the decay time profile monitored at 460 nm, and (b) the growth time profile monitored at 1070 nm, for Chla + Au + C ₆₀ . The laser excitation wavelength was 532 nm.....	112
4.7A Photocurrent action spectra of (a) OTE/TiO ₂ /Chla and (b) OTE/TiO ₂ /Au/Chla electrodes. IPCE(%) was determined using equation: $\text{IPCE}(\%) = [(1240 \times i_{\text{sc}}) / (\lambda(\text{nm}) \times I_{\text{inc}})] \times 100$, where i_{sc} (mA/cm ²) is the short circuit photocurrent and I_{inc} (mW/cm ²) is the incident light intensity. Electrolyte used was 0.5 M Lil and 0.01 M I ₂ in acetonitrile. Also included is the absorption spectrum of OTE/TiO ₂ /Chla (spectrum c).....	113
4.7B I-V characteristics of (a) OTE/TiO ₂ /Chla and (b) OTE/TiO ₂ /Au/Chla electrodes under visible light illumination. Electrolyte used was 0.5 M Lil and 0.01 M I ₂ in acetonitrile; counter electrode: Pt gauze; reference electrode: SCE.	114
5.1 Absorption spectra of (a) OTE/TiO ₂ , (b) OTE/TiO ₂ /Au, (c) OTE/TiO ₂ /Chla and (d) OTE/TiO ₂ /Au/Chla electrodes.....	130

Figure	Page
5.2 Photocurrent action spectra of (a) OTE/TiO ₂ , (b) OTE/TiO ₂ /Chla, (c) OTE/TiO ₂ /Au/Chla and (d) OTE/TiO ₂ /Chla/Au electrodes. Electrolyte: LiI (0.5 M) and I ₂ (0.01 M) in acetonitrile. The inset shows the photovoltage response to on-off cycles of visible light illumination ($\lambda > 455$ nm) of (a) OTE/TiO ₂ /Chla and (b) OTE/TiO ₂ /Au/Chla electrodes.....	131
5.3 Energy level diagram and mechanism of photocurrent generation in the photoelectrochemical cell using OTE/TiO ₂ /Au/Chla as photoanode. CB and VB are, respectively, the conduction and valence bands of TiO ₂ ; other terms have been defined.....	132
6.1 (Top) Solubilization and electrophoretic deposition steps involved for casting single-wall carbon nanotube (SWCNT) films on an optically transparent electrode (OTE). The panel in the bottom lefthand corner is a transmission electron microscopy (TEM) image of tetraoctylammonium bromide (TOAB)-capped SWCNT in tetrahydrofuran (THF), whereas that in the bottom right is an atomic force microscopy (AFM) image of a selected SWCNT bundle of electrodeposited film on the OTE/SnO ₂	146
6.2 Photocurrent action spectra of (a) OTE/SWCNT and (b) OTE/SnO ₂ /SWCNT electrodes showing the incident photon to photocurrent efficiency (IPCE) at different excitation wavelengths. The counter electrode is platinum gauze, and the electrolyte is 0.5 M LiI and 0.01 M I ₂ in acetonitrile. Inset shows the absorption spectra of SWNT film cast by electrodeposition (50 Vdc) on an OTE electrode (curve a), OTE/SnO ₂ electrodes (curve b), and the OTE reference electrode (curve c).....	147
6.3 (a) Photocurrent and (b) photovoltage on-off cycles of OTE/SWNT excited with visible light ($\lambda > 400$ nm, $P \sim 100$ mW/cm ²). The electrolyte is 0.5 M LiI and 0.01M I ₂ in acetonitrile, and the counter electrode (CE) is platinum gauze.....	148
6.4 Schematic diagram illustrating the density of states of a single carbon nanotube. Photogenerated holes are captured at the collecting electrode surface, resulting in current generation in a photoelectrochemical cell.....	149
6.5 Time-resolved transient absorption spectra of a TOAB-capped SWCNT suspension in THF (flow cell) recorded using a 387-nm laser pulse. (Pulse width of 150 fs; $\Delta t = 0$ corresponds to the end of the pulse). Inset shows the bleaching recovery at 700 nm.....	150

Figure		Page
6.6	Time-resolved transient absorption spectra of a SWCNT film cast on an optically transparent electrode. The bleaching and its recovery at 590 nm was recorded using 387 nm laser pulse excitation (pulse width 150 fs). The traces were recorded with forward (solid circles) and reverse scan (open circles) of the probe pulse.....	151
7.1	Illustration de la CPE à base de semiconducteurs et de sensibilisateurs couplés.....	162
7.2	Illustration de la photoanode OTE/SnO ₂ /SWCNT/Chla.....	164

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma	Page
4.1 Electron transfer dynamics and fluorescence of Chla bound to Au nanoparticles before and after charging of gold nanoparticles.....	92
4.2 Electron transfer between Chla*, Au nanoparticles, and C ₆₀	95
4.3 Mechanism of photocurrent generation in the photoelectrochemical cell using OTE/TiO ₂ /Au/Chla as photoanode.....	96
6.1 SWCNT-based photoelectrochemical cell.....	138

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYBOLES

Au	Or
AuNP	Nanoparticules d'or
BC	Bandes de conduction
BV	Bandes de valence
C₆₀	Carbone 60 ou fullerène
Chla	Chlorophylle- <i>a</i>
CNT	Nanotube de carbone (<i>carbon nanotube</i>)
CPE	Cellule photoélectrochimique
E_{BC}	Énergie de la bande de conduction
E_{BV}	Énergie de la bande de valence
E_F	Énergie du niveau de Fermi
E_g	Énergie de la bande interdite
e-h	Électron-trou (<i>electron-hole</i>)
<i>et al.</i>	Et ses collaborateurs
eV	Électronvolt
fs	Femtoseconde (10^{-15} s)
I₂	Iode
I_{cc}	Photocourant à court-circuit (A/cm^2)
I_{inc}	Intensité de la lumière incidente (W/cm^2)
IPCE	Efficacité de génération de photocourant (<i>incident photon to current conversion efficiency</i>)

K_{ass.}	Constante d'association
K_D	Constante de <i>quenching</i> bimoléculaire par collision
K_{SV}	Constante de <i>quenching</i> de Stern-Volmer
LHE	Efficacité d'absorption de la lumière (<i>light harvesting efficiency</i>)
Lil	Iodure de lithium
mL	Millilitre (10^{-3} L)
mM	Millimole (10^{-3} M)
NHE	Électrode normale d'hydrogène (<i>normal hydrogen electrode</i>)
nm	Nanomètre (10^{-9} m)
ns	Nanoseconde (10^{-9} s)
OTE	Électrode optiquement transparente (<i>optically transparent electrode</i>)
ps	Picoseconde (10^{-12} s)
Pt	Platine
rpm	Tour par minute (<i>round per minute</i>)
SCE	Électrode saturée au calomel (<i>saturated calomel electrode</i>)
SnO₂	Dioxyde d'étain
SPB	bande <i>plasmon</i> de surface (<i>surface plasmon band</i>)
SWCNT	Nanotube de carbone mono-paroi (<i>single wall carbon nanotube</i>)
THF	Tétrahydrofurane
TiO₂	Dioxyde de titane
TOAB	Bromure de tétraoctylammonium ((C ₈ H ₁₇) ₄ NBr)
V	Voit
V_{co}	Photovoltage à circuit-ouvert (V/cm ²)
vs.	Versus

ΔA	Différence d'absorption
λ	Longueur d'onde
μL	Microlitre (10^{-6} L)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Dans la nature, toute l'énergie stockée sous forme de ressources en énergie fossile a été produite par la photosynthèse, processus végétal fascinant qui a été largement étudié.¹ L'énergie nécessaire pour ce processus est fournie par la lumière solaire qui est absorbée principalement par les pigments chlorophylles et caroténoïdes. Durant ce processus, la séparation des charges induite par la lumière est accomplie par un arrangement spatial particulier des pigments et des éléments de la chaîne de transport d'électrons dans la membrane thylacoïdienne. Toutefois, la chlorophylle-a des plantes vertes est le principal pigment impliqué dans ce processus de photosynthèse.

L'homme a exploité cette énergie solaire abondante de différentes façons notamment pour sa conversion en énergie électrique. La première tentative dans ce sens remonte à 1839 lorsque Becquerel observa la production d'un photovoltage après illumination d'une électrode de platine (Pt) ou de chlorure d'argent (AgCl) immergée dans une solution électrolytique et connectée à une contre-électrode.² Ce fût la première observation de la conversion de la lumière en courant électrique. Le comportement de l'électrode d'AgCl comme photoanode, appelé *effet Becquerel*, ne fut compris qu'avec les travaux de Brattain et Garrett en 1954 qui lancèrent ainsi l'ère moderne de la photoélectrochimie.³ Ces auteurs montrèrent que cet effet est attribuable à la présence d'une interface semiconducteur/électrolyte, et plus particulièrement à l'établissement d'une jonction semiconducteur/électrolyte avec un champ électrique interne.

Les applications potentielles des cellules photoélectrochimiques (CPE) n'ont été révélées qu'au début des années soixante-dix par les travaux de Fujishima et Honda.⁴ Ces auteurs montrèrent que l'utilisation d'anodes formées du semiconducteur TiO_2 permet d'accomplir adéquatement l'oxydation de l'eau jusqu'à l'oxygène et ce à des potentiels plus négatifs que le potentiel rédox standard du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Les premiers résultats prometteurs des CPE comme convertisseurs d'énergie, de même que le déclenchement de la crise du pétrole, en 1973, ont fortement stimulé la recherche scientifique dans ce domaine.

À cet égard, les cellules étaient initialement basées sur l'utilisation des films semiconducteurs monocristallins ou polycristallins (semiconducteurs chalcogénures : CdS , CdSe , etc.) en contact direct avec des solutions électrolytiques. Toutefois, ces semiconducteurs ayant des énergies de bandes interdites convenables pour l'absorption dans le visible ont des problèmes de photocorrosion. Un moyen pour remédier à ce problème serait d'utiliser les semiconducteurs stables à large bande interdite comme éléments de base des cellules solaires. Ceci n'est possible que si on peut déplacer leur spectre d'absorption dans la région du visible. Ce déplacement peut être effectué par photosensibilisation à l'aide d'un colorant (pigment organique absorbant dans le visible) comme Tributsch et Calvin l'ont montré en 1971 pour la première fois.⁵ En 1991, l'équipe de Grätzel a développé une cellule solaire avec une efficacité de 10%. La CPE de cette équipe est faite d'un film de TiO_2 nanocristallin sensibilisé par un complexe organométallique de ruthénium.⁶

1.2 Énergie inépuisable : L'énergie solaire

D'énormes progrès ont été réalisés jusqu'à présent dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à l'aide de différents types de cellules photoélectrochimiques. La recherche sur l'énergie solaire a connu un essor remarquable depuis la première moitié des années soixante-dix. Ceci est

dû à une crise énergétique inévitable, aux effets de la pollution et aux accidents. Toutes ces situations auront des conséquences néfastes pour la vie sur terre.

On distingue deux types de cellules photoélectrochimiques (CPE) : les CPE conventionnelles et les CPE basées sur la photosensibilisation.

1.2.1 Cellules photoélectrochimiques conventionnelles

Les CPE conventionnelles sont constituées d'un semiconducteur en contact direct avec un électrolyte. Ce type de cellules possède une efficacité de conversion de puissance élevée (10 à 25%). Cependant, le problème principal de ces CPE reste le coût de fabrication élevé. Ceci limite fortement l'utilisation de cette forme d'énergie. Le semiconducteur utilisé dans ces CPE doit être de haute pureté, sans défaut, faute de quoi les électrons et les trous (espèces chargées positivement) se recombinent avant d'avoir pu être séparés. La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant son emploi pour la production d'électricité à grande échelle. En effet, le transfert technologique relatif à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dépend essentiellement du coût de fabrication de telles cellules solaires. Elles sont faites à partir de matériaux inorganiques monocristallins tels que le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs). Pour trouver une alternative à ces matériaux inorganiques trop coûteux, d'intenses recherches se sont orientées vers l'utilisation des matériaux organiques. Ce recours est rendu possible grâce au coût réduit des matériaux organiques, la simplicité technologique de l'élaboration des cellules solaires à partir de ces matériaux, ainsi que leur grande absorptivité dans la région du visible.

1.2.2 Cellules photoélectrochimiques basées sur la photosensibilisation

Les CPE basées sur la photosensibilisation sont constituées d'un semiconducteur modifié par un colorant (sensibilisateur) en contact avec un électrolyte. Elles diffèrent des CPE conventionnelles (sans sensibilisation) par le fait que les premières séparent la fonction d'absorption de la lumière de celle du transport de charges (électrons et trous). L'absorption de la lumière par une monocouche de colorant adsorbée sur la surface d'un semiconducteur polycristallin est toutefois très faible (moins de 1%) même avec un coefficient d'absorption molaire (ϵ) élevé. L'utilisation de plusieurs couches en excès augmente l'absorptivité mais diminue l'efficacité de transport d'électrons. Par conséquent, l'efficacité de conversion de puissance de ces cellules demeure toujours faible.

Un regain d'intérêt aux CPE basées sur la photosensibilisation se manifesta au début des années quatre-vingt-dix par les travaux de Grätzel et ses collaborateurs.^{6,7} Ce groupe démontra qu'une CPE formée d'un film transparent de semiconducteurs nanocristallins de TiO_2 sur lesquels est adsorbée une couche mince d'un complexe de ruthénium (Ru (II)) a une efficacité de conversion d'environ 10 %. L'originalité de leur approche réside dans l'utilisation d'un film semiconducteur très poreux. En effet, lorsque la lumière pénètre dans le semiconducteur sensibilisé, elle traverse facilement les monocouches de pigment adsorbé. L'absorption de la lumière par le pigment parvient à des efficacités phénoménales allant jusqu'à 97%.⁸

D'autres chercheurs ont choisi la substitution des complexes du ruthénium par d'autres molécules organiques. Pour cette raison, des molécules telles que les chlorophylles,^{9,10} les cyanines,¹¹ ainsi que les oxazines^{12a} ont été utilisées.

Dans notre laboratoire, nous avons aussi utilisé d'autres molécules organiques telles que les thiazines,¹² les rhodamines,¹³ et les cyanines (la merocyanine-540 et le pinacyanol).^{14,15} Bien que ces colorants organiques soient pourvus d'une très forte absorptivité dans le visible et que celle-ci couvre la majorité du spectre solaire, l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité de leurs CPE demeure encore faible (< 3%).^{16,17}

1.3 Les nanoparticules métalliques d'or (AuNP)

Les métaux nobles, particulièrement l'or, furent un sujet principal de la recherche scientifique depuis les dernières décennies du 18^{ème} siècle. En 1850, Faraday marqua le début de la science des colloïdes métalliques par une étude très intéressante sur des nanoparticules d'or dans une solution aqueuse. Il établit la première base quantitative des colloïdes en soulignant que les solutions colloïdales métalliques (pseudo-solutions) sont thermodynamiquement instables, et que chaque nanoparticule d'or devrait être stabilisée pour empêcher l'aggrégation. En 1857, Faraday rapporta la formation d'une solution colloïdale d'or de couleur rouge foncée suite à la réduction d'une solution aqueuse de chloroaurate (AuCl_4^-) par le phosphore dissout dans une solution de bisulfure de carbone.¹⁸

Récemment, un regain d'intérêt aux colloïdes métalliques s'est manifesté par le grand nombre de publications scientifiques, et plus particulièrement par l'émergence du nouveau domaine de nanoscience et nanotechnologie consacré à l'étude et aux applications des nanoparticules métalliques et des monocouches auto-assemblées. Bien que les chercheurs aient réussi à synthétiser des suspensions colloïdales d'or (appelées aussi nanoparticules d'or, AuNP) en utilisant différentes méthodes et techniques,¹⁹⁻²³ des problèmes de stabilité de ces suspensions colloïdales ainsi que leur synthèse dans des milieux aqueux ont limité leur étude et caractérisation à grande échelle. Ce n'est qu'en 1994 que Brust et ses collaborateurs ont réussi à synthétiser facilement

des AuNP stables dans un solvant organique.²⁴ Leur méthode consista à fonctionnaliser la surface des AuNP par un surfactant organique permettant ainsi leur solubilisation dans une variété de solvants organiques. Ils ont aussi démontré qu'une seconde fonctionnalisation des AuNP par des dérivés thiols permet d'obtenir des suspensions colloïdales uniformes et bien dispersées de *nanocomposés* (le mot *nanocomposé* désigne les nanoparticules d'or fonctionnalisées par des dérivés thiols (R-SH) ou par d'autres molécules). Cette découverte a permis aux chercheurs d'étudier d'une façon détaillée les propriétés physiques et chimiques de plusieurs *nanocomposés* métalliques (Au, Pt, Ir, etc.).²⁴⁻²⁷

Les métaux nobles, les *nanocomposés* ainsi que les semiconducteurs (TiO₂, SnO₂, etc.) possédant des tailles nanométriques (diamètre entre 1 et 100 nm) présentent des propriétés optiques, électroniques et chimiques très intéressantes. Ces propriétés dépendent fortement de la taille de ses nanomatériaux.²⁸⁻³³ Par exemple, les métaux de volume ont une photoactivité très restreinte³⁴ comparée à celle des nanoparticules qui possèdent une grande activité photochimique grâce à leur grand rapport surface/volume et leurs propriétés électroniques exceptionnelles.

Ceci étant, des études détaillées des propriétés optiques et morphologiques (taille et forme) des AuNP ainsi que de leurs interactions avec des molécules liées ou adsorbées sur leur surface seront très importantes. Ces études pourront contribuer au développement de nouveaux *nanocomposés* (AuNP-fluorophore) et à leur utilisation dans de nouvelles applications. Celles-ci peuvent concerner, par exemple, l'optoélectronique (senseurs, afficheurs, etc.) ainsi que la conversion de l'énergie solaire en électricité (cellules photoélectrochimiques).

1.4 Les nanotubes de carbones : Propriétés et avantages

1.4.1 Dès fullerènes aux nanotubes de carbone

Découverts en 1985 par Kroto et ses collaborateurs,³⁵ les fullerènes, qui constituent la troisième forme allotropique du carbone (les autres formes sont le diamant et le graphite), sont des molécules ayant une structure fermée de forme quasi sphérique. La plus célèbre est le C_{60} dont l'aspect ressemble à un ballon de soccer mais il en existe bien d'autres formes toutes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone. Lorsque ce nombre devient très grand, la forme quasi sphérique n'est plus mécaniquement stable et la structure évolue vers celle de nanotubes de carbone, découverts par hasard en 1991 par Iijima en observant par microscopie électronique un sous-produit de synthèse de fullerènes (C_{60}).³⁶

La première observation de la forme mono-paroi des nanotubes de carbone date de 1993.³⁶⁻³⁸ Un nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT) est une feuille de graphite enroulée sur elle-même. Il existe également des nanotubes multi-paroi où plusieurs feuilles de graphite sont enroulées concentriquement, les extrémités des tubes ayant une structure plus complexe. Les nanotubes de carbone sont des tubes jusqu'à mille fois plus longs que large, fermés aux extrémités et leur diamètre est de l'ordre du nanomètre. Ils sont monodimensionnels creux ayant un rapport longueur/diamètre extrêmement élevé, une très forte rigidité axiale, une très grande surface spécifique et des propriétés électriques et optiques très intéressantes. Ils apparaissent spontanément dans les suies produites par une décharge électrique entre deux électrodes de carbone placées dans un gaz rare à une pression relativement basse.

Si les fullerènes ont bouleversé la chimie du carbone, la découverte des nanotubes laisse présager de nombreux développements pour la nanophysique et la nanotechnologie. Bien que les techniques de production de ces matériaux

ont été améliorées, le coût de la production industrielle est encore trop élevé. Ceci influence les études fondamentales et ralentit les applications.

1.4.2 Propriétés des nanotubes de carbone

D'un point de vue fondamental, l'intérêt des nanotubes réside dans leur caractère quasi-unidimensionnel. Une des premières questions qui s'est posée fut de savoir si les nanotubes étaient métalliques ou semiconducteurs, le matériau de départ (le graphite) étant un semi-métal. Les premiers calculs de la structure électronique ont été effectués en 1992.³⁹⁻⁴¹ La conclusion de ces calculs met en évidence une des particularités des nanotubes de carbone : un nanotube de carbone peut être soit un métal soit un semiconducteur, et ce en fonction de la façon dont la feuille de graphite est enroulée, c'est-à-dire sa "chiralité".

Les premières preuves expérimentales de cette propriété étonnante datent de 1998.^{42,43} Ces expériences de STS (spectroscopie tunnel à balayage) et de STM (microscopie tunnel à balayage) ont mis en évidence des nanotubes métalliques ainsi que des nanotubes semiconducteurs, et ont permis de lier leurs propriétés électroniques à leur chiralité. Les expériences de STS ont mis en évidence le caractère unidimensionnel des nanotubes en mesurant leur densité d'états et en observant dans celle-ci les singularités de Van-Hove (replis dans la densité d'états) caractéristiques d'un objet unidimensionnel.

Une grande partie des premières expériences effectuées sur les nanotubes de carbone sont des expériences de transport.⁴⁴⁻⁴⁹ Les premières expériences ont été effectuées en 1997.^{44,45} Elles ont mis en évidence le transport d'un électron unique dans une corde de nanotubes mono-paroi en contact avec quatre électrodes. Depuis ces premiers résultats, différents dispositifs à base de nanotubes mono-paroi ont été fabriqués. On peut notamment citer des transistors à effet de champ,^{46,47} des transistors à un

électron⁴⁶ ou encore des diodes.⁴⁹ Finalement, les premiers circuits logiques à base de nanotubes ont été réalisés en 2001.⁵⁰

Les nanotubes de carbone ont également été étudiés dans d'autres domaines de la physique. On peut notamment citer les travaux sur la conductivité thermique des nanotubes. Le graphite et le diamant sont connus comme ayant les conductivités thermiques les plus importantes jamais mesurées à température modérée (8 - 350 K).⁵¹ Les nanotubes étant une nouvelle forme du carbone, l'intérêt pour leur conductivité thermique était grand. Des expériences ont également montré un phénomène de supraconductivité dans les nanotubes de carbone.⁵² Enfin, une des applications les plus récentes des nanotubes de carbone concerne leur utilisation dans la fabrication des piles à combustible.⁵³⁻⁵⁶

Un des problèmes majeurs pour l'étude des nanotubes ainsi que pour leurs applications éventuelles en électronique est le contrôle de leur chiralité lors de la synthèse. Pour le moment, les échantillons issus des différentes méthodes de synthèse contiennent à la fois des nanotubes semiconducteurs et des nanotubes métalliques. D'autre part, le gap des nanotubes semiconducteurs dépend de la chiralité. Récemment, des études sur la séparation des nanotubes métalliques et des nanotubes semiconducteurs par électrophorèse ont été publiées,⁵⁷ mais cette méthode, de part sa faible efficacité, reste à développer. Enfin, la plupart des produits issus des différentes méthodes de synthèse contiennent des impuretés telles que des restes de catalyseurs, du carbone amorphe ou des fullerènes.⁵⁸⁻⁶² Des étapes de purifications sont donc nécessaires pour obtenir un matériau uniquement constitué de nanotubes. On comprend donc l'importance des méthodes de caractérisation des échantillons.

1.5 Métaux et semiconducteurs colloïdaux

1.5.1 Synthèse contrôlée des nanoparticules d'or (AuNP)

Il existe plusieurs approches pour synthétiser les nanoparticules métalliques dans des milieux aqueux ou non-aqueux utilisant des réactions chimiques,^{29,63,64} sonolytiques,⁶⁵ radiolytiques⁶⁶ et photolytiques.⁶⁷

L'utilisation d'alcanethiol, comme agent de fonctionnalisation de la surface de l'or, a permis de synthétiser de très petites particules de taille allant jusqu'à 2 nm de diamètre. En plus, il est possible de contrôler la taille de la particule (diamètre entre 2 et 30 nm) en variant le rapport [métal]/[alcanethiol] durant l'étape de réduction des ions métalliques.⁶⁸ On peut aussi contrôler la forme des nanoparticules d'or. Par exemple, l'utilisation de mélanges de surfactants a permis de synthétiser des nanobâtonnets d'or de différentes longueurs.⁶⁹⁻⁷¹

Il faut noter que la majorité des travaux publiés avaient pour objectif la synthèse des AuNP stables de différentes tailles et formes, ainsi que l'étude de leur fonctionnalisation par différentes molécules organiques. Toutefois, il y avait peu d'efforts consacrés à la compréhension du mode d'interactions existant entre les nanoparticules métalliques et les molécules attachées ou bien déposées sur leur surface, et à l'étude des effets éventuels de ces interactions sur les propriétés physicochimiques des deux parties.

1.5.2 Propriétés et avantages des colloïdes

La question qui se pose est la suivante : pourquoi les colloïdes (métalliques et semiconducteurs) présentent-ils des propriétés aussi intéressantes? Les colloïdes se distinguent des macroparticules par leur taille. Ces dernières ont des rayons excédant 100 nm et forment des solutions turbides alors que les colloïdes sont plus petits (diamètre < 100 nm) et forment des solutions claires. La transparence de la solution et des films colloïdaux

permet leur caractérisation par différentes techniques spectroscopiques. Une conséquence très importante de la taille des colloïdes est que les films formés à partir de ses derniers sont hautement poreux. Cette propriété est très intéressante. Par exemple, pour les cellules photoélectrochimiques (semiconducteur/sensibilisateur/électrolyte) elle augmente grandement le nombre de molécules de sensibilisateur adsorbées sur la surface des semiconducteurs colloïdaux (nanocristallins), et par conséquent, la capacité d'absorption de la lumière par le sensibilisateur est accrue.⁸ À titre de comparaison, une monocouche d'un complexe de ruthénium (sensibilisateur) adsorbé sur le film semiconducteur nanocristallin TiO_2 absorbe 80% de la lumière incidente,⁷² alors que sur une surface lisse (ex. un film polycristallin), le même sensibilisateur absorbe moins de 1% de la lumière incidente.⁶

Signalons ici l'existence d'une grande différence entre les structures énergétiques des semiconducteurs et celle des métaux. Les semiconducteurs possèdent des bandes d'énergie de valence (BV) et de conduction (BC) séparées par une bande d'énergie interdite (E_g) bien définie, alors que les métaux ont des bandes d'énergie très rapprochées (chevauchement entre les BV et BC; voir figure 1.1).

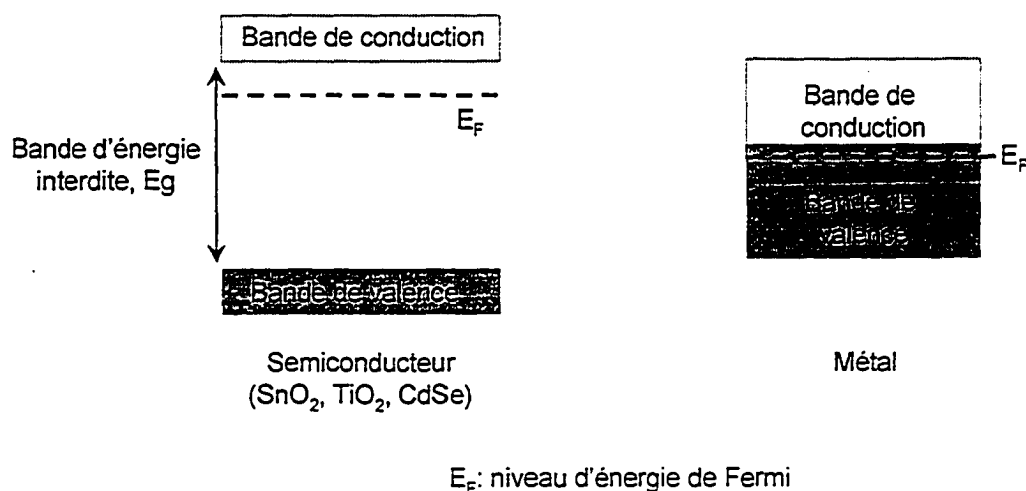


FIGURE 1.1: Comparaison des structures énergétiques dans un semiconducteur et dans un métal.

Les AuNP possèdent une bande d'absorption distincte et bien définie dans la région du visible. Cette bande d'absorption est couramment appelée "bande *plasmon* de surface" (*SPB*). Par exemple, les AuNP de forme sphérique et de taille variant entre 5 et 20 nm possèdent une *SPB* dans la région du visible entre 520 et 530 nm. La *SPB* dépend aussi de la forme de la nanoparticule. A titre d'exemple, les nanobâtonnets d'or possèdent deux *SPB*, une dans la région du visible à 520 nm et une autre entre 620 et 820 nm selon la longueur du nanobâtonnet.⁶⁹⁻⁷¹ Il faut noter aussi que la *SPB* des AuNP est très sensible aux espèces adsorbées sur leur surface et à la polarité du milieu.^{72,73}

Une autre propriété très importante des AuNP est leur capacité d'accepter et de donner les électrons de manière bien ordonnée. En effet, Mulvaney et ses collaborateurs ont démontré que les AuNP ont une capacité unique d'accepter les électrons à partir d'un donneur d'électrons et de les transférer rapidement vers une molécule accepteuse d'électrons.⁷⁴

1.6 Interaction AuNP-fluorophore (sensibilisateur)

1.6.1 Complexation entre les AuNP et les fluorophores attachés à leur surface

L'interaction des nanoparticules métalliques avec des groupements fonctionnels tels que les thiols altère la densité électronique sur la surface du métal et affecte par conséquent l'absorption de la bande *plasmon* de surface (*SPB*) des nanoparticules métalliques ainsi que l'absorption des groupements attachés ou adsorbés sur leur surface.⁷⁵⁻⁷⁸ La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules métalliques conduit donc à l'élargissement et à la diminution de l'intensité de leur *SPB*. Ces changements spectraux ont été utilisés pour calculer la constante d'association (complexation) entre les AuNP et des fluorophores attachés à leur surface. Par exemple, la complexation entre les AuNP et l'isothiocyanate de phényle a pour résultats l'atténuation, l'élargissement et le déplacement bathochromique du *SPB* des AuNP par 10

nm. Ainsi, une constante de complexation de l'ordre de $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ a été obtenue.⁷³

1.6.2 Transfert d'énergie et d'électrons entre les AuNP et les fluorophores attachés à leur surface

La liaison directe d'un fluorophore à la surface d'un métal a toujours pour résultat l'atténuation des états excités du fluorophore.⁷⁹⁻⁸² Le transfert d'énergie et le transfert d'électrons sont les deux processus majeurs de désactivation des fluorophores excités qui sont attachés ou adsorbés sur la surface du métal. La majorité des études faites jusqu'à nos jours se sont limitées à l'étude du métal d'or de volume dont la surface a été modifiée par des monocouches auto-assemblées (SAM) de molécules fluorescentes.⁸³

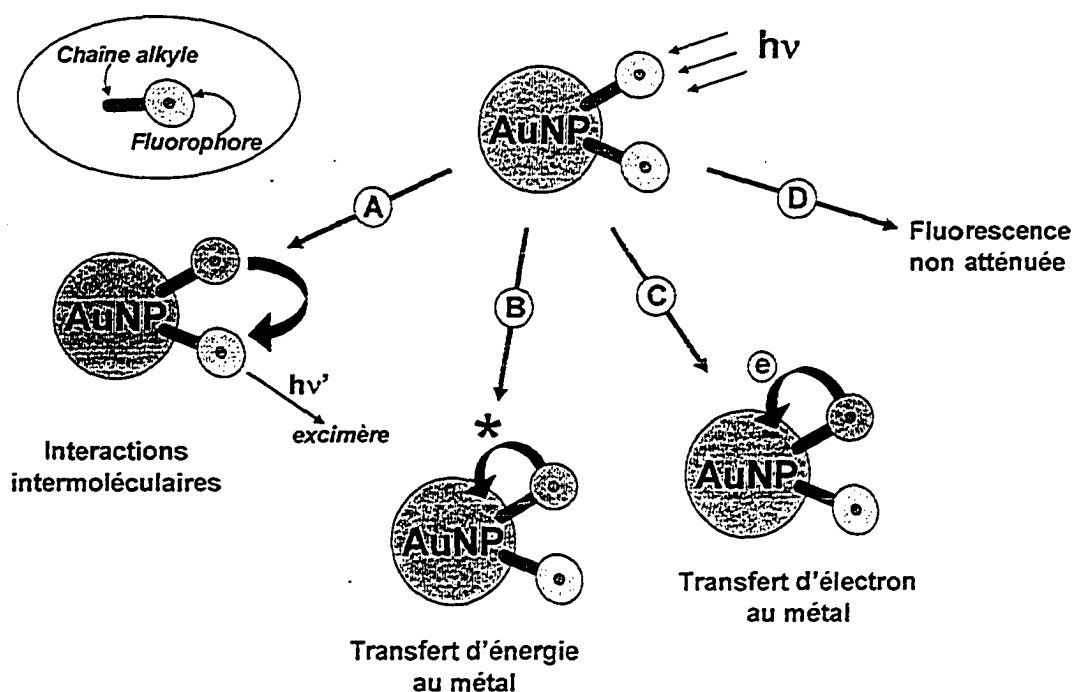


FIGURE 1.2: Les différentes possibilités de désactivation d'un fluorophore excité attaché ou adsorbé sur la surface des AuNP.

Il existe trois possibilités de désactivation de l'état excité d'un fluorophore (ex. Chla) attaché ou adsorbé sur la surface des AuNP (figure 1.2) : (i) interactions intermoléculaires entre les molécules du fluorophore (chemin A), (ii) transfert d'énergie ou transfert d'électrons à partir du fluorophore excité vers les AuNP (chemins B et C) et (iii) émission à partir des fluorophores liés aux AuNP (chemin D).

Il y a plusieurs exemples dans la littérature dans lesquels l'atténuation de l'état excité du fluorophore est attribuée au processus de transfert d'énergie entre ce dernier et les AuNP.^{79,84} En plus, puisque les nanoparticules métalliques sont plus électronégatives que le métal de volume, elles peuvent aussi participer à un processus de transfert d'électrons. Une preuve indirecte de l'implication du processus de transfert d'électrons entre un fluorophore excité et la surface métallique d'or de volume a été obtenue à l'aide des mesures de photocourant.^{85,86} Récemment, nous avons réussi à prouver d'une manière directe l'existence du processus de transfert d'électrons entre un fluorophore excité et les AuNP. En effet nous avons démontré pour la première fois, par spectroscopie d'absorption transitoire, le transfert direct d'électrons entre des molécules excitées de pyrènes attachées à la surface des AuNP.⁸⁷ Ce transfert avait pour résultat la formation du radical cation de la molécule de pyrène.

Alors, une étude approfondie des processus de transfert de charges en utilisant des mesures spectroscopiques (stationnaires et transitoires) serait importante afin de bien comprendre le mécanisme et la cinétique de ces processus. Cette compréhension nous sera utile pour améliorer l'efficacité de séparation des charges photoinduites dans les systèmes AuNP-fluorophore (ou AuNP-sensibilisateur), ce qui nous permettra d'améliorer davantage l'efficacité de la cellule photoélectrochimique à base des AuNP-sensibilisateur.

1.7 Objectifs de la recherche

Dans les sections précédentes nous avons mentionné certains problèmes concernant la recherche sur lesquels nous voulions nous pencher lors de ce travail. L'objet de cette thèse consiste à résoudre ces problèmes que nous résumons dans les deux points suivants :

(1) Étudier les interactions et le transfert des charges photoinduites entre les molécules fluorescentes de la chlorophylle-*a* (Chla) et les nanoparticules métalliques d'or (AuNP). Une partie de ce travail a été consacrée à l'étude des molécules de Chla en solution et en présence des AuNP, alors que l'autre partie a été consacrée à l'étude des molécules de Chla adsorbées sur la surface d'un film de AuNP.

Pour ce faire, nous avons effectué des mesures spectroscopiques stationnaires et transitoires (absorption, émission et photolyse par éclairs laser dans le domaine de la nanoseconde (10^{-9} s)) et des mesures électrochimiques (voltamétrie cyclique) et spectroélectrochimiques (mesures de fluorescence avec application de potentiel).

(2) Vu que l'intérêt principal de notre groupe de recherche est la conversion de l'énergie solaire en électricité, nous avons construit des cellules photoélectrochimiques (CPE) à base de la chlorophylle-*a* et des nanoparticules d'or. Nous avons donc évalué les performances de ces CPE ainsi que l'efficacité du processus de transfert d'électrons dans les *nanocomposés* AuNP-Chla à l'aide des mesures électrochimiques, photoélectrochimiques (photocourant, photovoltage, IPCE, etc.) et spectroélectrochimiques (I_{sc} vs. Temps, V_{oc} vs. Temps et I vs. V).

Dans un effort pour utiliser de nouveaux nanomatériaux, nous avons aussi étudié les propriétés et la performance de la première cellule

photoélectrochimique à base de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) que nous avons construite dans notre laboratoire.

À la section 1.6, nous avons parlé des interactions qui peuvent exister entre les nanoparticules d'or et les molécules excitées qui sont attachées ou adsorbées sur leur surface. Nous avons à cet égard réalisé une étude détaillée afin d'élucider ce type d'interactions entre les molécules excitées de la chlorophylle-a et des nanoparticules d'or. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre 4 de la présente thèse. L'originalité de ce travail réside dans l'énorme atténuation de l'intensité de fluorescence d'une solution de la Chla en présence de faibles concentrations de nanoparticules d'or (AuNP). Dès que nous avons observé ce phénomène, nous avons alors initié une étude détaillée des interactions des molécules excitées de la Chla avec les AuNP. Notre but était d'examiner ces interactions et d'élucider leurs effets sur les mécanismes d'injection des charges photoinduites entre les molécules de Chla et les AuNP. Il est à noter que les études d'absorption et d'émission sont utiles pour examiner ces interactions, car ces dernières auraient comme résultat la modification des énergies des niveaux électroniques. De plus, la grande stabilité des nanoparticules d'or dans différents solvants organiques, et plus particulièrement le toluène dans le présent travail, nous a permis d'utiliser les techniques spectroscopiques d'absorption et d'émission stationnaire et transitoire telles que la photolyse par éclairs laser.

Le premier volet de cette thèse a donc consisté en une étude spectroscopique détaillée des états excités de la Chla seule en toluène pour les caractériser. Par la suite, nous avons étudié le phénomène d'atténuation de la fluorescence de la Chla en présence des AuNP à l'aide de la spectroscopie d'émission. Cette approche nous a permis de déterminer la nature des processus responsables de l'énorme atténuation des états singlet excités de la Chla en présence des AuNP. Récemment, nous avons étudié les interactions entre des nanoparticules d'or et des molécules fluorescentes de dérivés-thiol

(pyrèthiol et fullerèthiol) qui ont été attachées chimiquement à leur surface.^{87,88} Nous avons démontré que le résultat de l'attachement de ces molécules fluorescentes à la surface des AuNP est l'atténuation de leurs états excités via le processus de transfert d'électrons et/ou le processus de transfert d'énergie entre les fluorophores excités et les AuNP.

Afin d'élucider le rôle des AuNP dans le processus d'atténuation des états excités de la Chla, nous avons par la suite fait une étude électrochimique sur des films de Chla adsorbés sur un film de AuNP. Cette étude exceptionnelle nous a permis de démontrer de manière simple et sans équivoque l'implication directe des AuNP dans l'atténuation des états excités de la Chla. En plus, cette étude nous a aidé à confirmer une des propriétés intéressantes de ces AuNP, à savoir leur capacité unique d'accepter des électrons.

Nous avons aussi caractérisé les états excités de la Chla en présence des AuNP à l'aide de la spectroscopie de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la nanoseconde. Cette étude nous a permis de comprendre davantage la nature d'interaction entre les Chla excitées et les AuNP, et de découvrir d'autres propriétés remarquables des AuNP.

Nous avons complété ce travail par l'exploitation des propriétés intéressantes des AuNP afin de concevoir une cellule photoélectrochimique "hybride" à base du pigment organique Chla et des nanoparticules métalliques d'or. Toutefois, cette partie du travail constitue le début de la caractérisation de cette cellule photoélectrochimique. Une étude bien détaillée de cette cellule a fait l'objet du chapitre 5 de cette thèse.

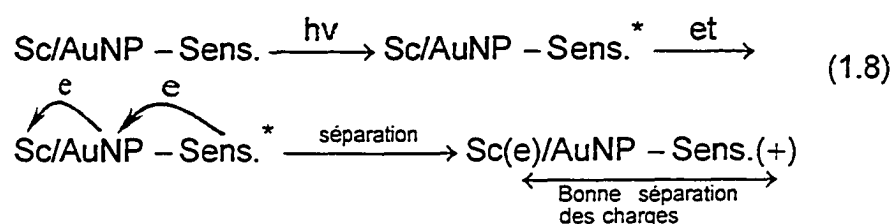
Le deuxième volet de cette thèse se penche sur l'étude de la cellule photoélectrochimique (CPE) à base de la Chla et des AuNP. Le choix de la Chla comme sensibilisateur tire son importance de son implication dans la séparation des charges induites par la lumière visible dans la photosynthèse. À cause de

cette propriété importante, la Chla fût exploitée lors de nombreuses études photovoltaïques et photoélectrochimiques.⁸⁹⁻⁹² Ainsi, en mode photovoltaïque, la Chla est intercalée entre deux métaux de fonctions de travail différentes : par exemple Al et Ag, Cr et Hg, Cr et Au. La fonction de travail d'un métal est l'énergie minimum nécessaire pour ramener un électron de l'infini (vide) jusqu'au niveau d'énergie de Fermi du métal. Par ailleurs, dans les mesures photoélectrochimiques, la Chla est déposée, notamment, sur des cristaux de ZnO ou sur des électrodes de verre conductrices OTE. Toutefois, l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) dans ces cellules se situe entre 3 et 5%.

Parmi les processus majeurs qui diminuent l'efficacité des CPE, on trouve le processus de recombinaison des charges photoinduites (processus de transfert inverse d'électrons). La présence d'un électrolyte, qui contient un couple redox, dans les CPE joue un rôle très important dans la prévention du transfert inverse d'électrons dans la mesure où il fournit rapidement un électron à l'état oxydé du sensibilisateur pour le régénérer. Cette régénération du sensibilisateur à son état fondamental est cruciale pour l'obtention d'un bon rendement quantique de collection de charges. En plus, pour une performance stable de la CPE, le couple redox doit être complètement réversible, n'avoir aucune absorption dans le visible et être très stable dans ses formes oxydée et réduite.

Pour remédier au problème de recombinaison des charges, l'utilisation de semiconducteurs couplés a été proposée comme solution par plusieurs chercheurs.⁹³⁻⁹⁹ À titre d'exemple, Hotchandani et ses collaborateurs ont démontré que la performance des CPE utilisant des semiconducteurs couplés ($\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ru(II)}$)⁹⁸ et $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$)⁹⁹ est meilleure que celles des CPE n'utilisant qu'un simple semiconducteur. L'amélioration de la performance de ces cellules a été attribuée à la bonne séparation des charges photoinduites apportée par le couple semiconducteur. Toutefois cette solution n'a pas permis de supprimer efficacement le processus de recombinaison des charges.

L'utilisation de sensibilisateur dans les CPE a pour but l'augmentation de l'efficacité d'absorption de la lumière excitatrice, et par conséquent l'amélioration de l'efficacité de conversion de l'énergie par les CPE. La majorité des sensibilisateurs organiques ont des capacités limitées d'absorption dans la région visible. Alors, afin d'augmenter davantage l'efficacité d'absorption de la lumière visible et de diminuer le processus de recombinaison des charges photoinduites, nous avons proposé l'utilisation simultanée des nanoparticules métalliques d'or et du sensibilisateur organique Chla comme nouvelle approche pour aboutir à cette fin. Il faut signaler qu'aucun effort n'a été déployé pour utiliser les *nanocomposés* AuNP-Chla (AuNP-Sensibilisateur) simultanément comme sensibilisateur et séparateur des charges photoinduites. En effet, dans une CPE de type semiconducteur/AuNP-Sensibilisateur, le sensibilisateur jouera le rôle d'antenne photoréceptive et les AuNP accepteront et donneront rapidement les charges photoinduites au semiconducteur. Ainsi, lors d'une excitation avec la lumière visible, la distance entre le radical cation du sensibilisateur (Sens.) et l'électron injecté dans le semiconducteur (Sc) serait assez grande comparée à la distance dans la cellule de configuration Semiconducteur/Sensibilisateur, évitant ainsi leur recombinaison. Alors, on prévoit une bonne séparation des charges (équation. 1.8; figure 1.3) et par conséquent une amélioration de l'efficacité de la CPE.



où Sc(e) représente un électron dans la bande de conduction du semiconducteur et Sens. (+) représente le radical cation du sensibilisateur.

Nous avons donc exploité cette stratégie dont le principe est illustré sur la figure 1.3 pour la fabrication de la CPE à base de la Chla par l'utilisation des AuNP.

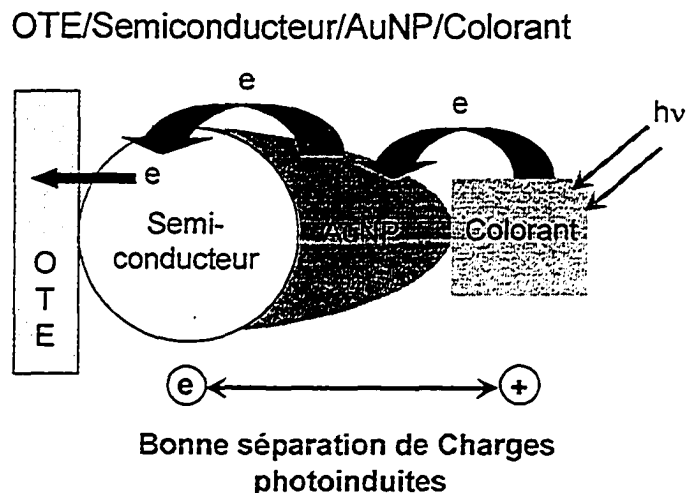


FIGURE 1.3: Illustration du rôle bénéfique des AuNP dans la séparation des charges photoinduites dans la CPE basée sur la photosensibilisation.

À fin d'évaluer le rôle bénéfique des AuNP dans la diminution du processus de recombinaison entre les charges photoinduites, nous avons construit dans une première étape deux CPE à base de Chla. Les deux électrodes suivantes ont constitué les photoanodes de ces CPE : OTE/TiO₂/Chla et OTE/TiO₂/AuNP/Chla. Une fois préparées, nous avons mené une série d'expériences photoélectrochimiques sur ces CPE pour étudier l'effet des AuNP sur le processus de recombinaison de charges et donc sur leur performance. Les résultats obtenus ont indiqué qu'une meilleure réponse, en termes d'une meilleure efficacité de génération du photocourant et d'un taux de recombinaison moindre, est obtenue avec la CPE utilisant l'électrode OTE/TiO₂/AuNP/Chla comme photoanode comparée à celle n'utilisant pas les AuNP. Toutefois, pour confirmer l'implication des AuNP dans cette amélioration de la performance de la CPE à base de la Chla, nous avons construit une autre CPE dont la photoanode a la configuration suivante : OTE/TiO₂/Chla/AuNP. Cette dernière CPE a montré une très faible efficacité de génération de photocourant. Cette faible efficacité est due au fait que lors d'excitation de la

CPE par la lumière visible, la Chla excitée injecte des électrons à la fois dans le TiO_2 et les AuNP et cela dans deux directions opposées. Dans une telle situation, c'est-à-dire lorsque les électrons injectés dans le TiO_2 peuvent atteindre l'électrode collectrice OTE en produisant du photocourant, les électrons injectés dans les AuNP ont virtuellement peu ou aucune chance d'atteindre OTE. Par conséquent, les électrons injectés dans les AuNP sont pratiquement perdus, ce qui a pour résultat direct la faible efficacité de génération de photocourant. Ce résultat montre aussi l'importance de l'emplacement adéquat du film des AuNP dans la CPE afin de maintenir un fonctionnement efficace. Nous présentons les résultats de cette étude au chapitre 5.

Le troisième volet de cette thèse a pour objectif l'étude de la cellule photoélectrochimique (CPE) à base de nanotubes de carbone et plus particulièrement les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT). La première partie de ce travail a été consacrée à la solubilisation des nanotubes de carbone dans un solvant organique. Les SWCNT sont extrêmement insolubles dans la plupart des solvants.¹⁰⁰ Ces nanotubes existent typiquement sous forme de cordes ou paquets dont le diamètre varie entre 10 et 25 nm et leur longueur peut atteindre quelques micromètres. À l'état solide, les cordes de SWCNT sont enchevêtrées ensemble et forment un réseau de structure très dense et complexe. Ces facteurs, couplés avec le fait que ces cylindres de graphites pseudo-unidimensionnels n'ont aucun groupement fonctionnel attaché à leur surface, rendent très difficile leur dispersion dans des milieux organiques.¹⁰¹ Pourtant, il existe des méthodes qui permettent de solubiliser les SWCNT en modifiant leur surface par des groupements fonctionnels organiques. Par exemple, il est possible de solubiliser les nanotubes de carbone en les purifiant par reflux dans une solution d'acide nitrique^{70,101}. Ce traitement acide a pour résultat l'oxydation des extrémités des nanotubes en acide carboxylique et en d'autres faibles groupements fonctionnels acides.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Ainsi, ces nanotubes de carbone purifiés par l'acide nitrique peuvent être dispersés dans différents

solvants organiques de type-amide sous l'influence d'un champ de forces ultrasoniques.¹⁰⁵ L'acide nitrique purifie les nanotubes de carbone par élimination de quelques métaux qui ont été utilisés comme catalyseurs lors de leur synthèse, et aussi par élimination du carbone amorphe qui est le sous-produit de la plupart des techniques de synthèse de ces nanotubes de carbone. Cependant, le traitement avec l'acide nitrique introduit des défauts sur la surface du nanotube,¹⁰⁶ oxyde (dopage en trous) les nanotubes de carbone et produit des états d'impuretés au niveau de Fermi des nanotubes.¹⁰⁷ À cause des inconvénients des différentes techniques de solubilisation sur les propriétés des SWCNT, nous avons opté pour une nouvelle approche pour les solubiliser. En effet, nous avons réussi à solubiliser ces nanotubes de carbone par une méthode simple et efficace dans différents solvants organiques et plus particulièrement dans le tétrahydrofurane (THF).

Nous avons par la suite caractérisé les SWCNT en solution ainsi que leurs films par des techniques microscopiques et spectroscopiques. Afin d'assembler les SWCNT sous forme de films, nous avons utilisé une technique électrophorétique selon laquelle deux électrodes conductrices (OTE) ou bien une OTE et une électrode OTE/SnO₂, séparées par un séparateur en Téflon, sont immergées dans une cellule contenant la suspension de SWCNT en THF. Nous avons par la suite appliqué un champ électrique $< 50 \text{ V/cm}$.¹⁰⁸

Afin d'évaluer les propriétés photoélectrochimiques de ces SWCNT, nous avons construit deux cellules photoélectrochimiques utilisant les électrodes OTE/SWCNT et OTE/SnO₂/SWCNT comme photoanodes. Les résultats obtenus ont indiqué qu'une meilleure efficacité de génération du photocourant est obtenue avec la CPE utilisant l'électrode OTE/SnO₂/SWCNT comparée à celle sans SnO₂. En effet, l'utilisation du semiconducteur colloïdal SnO₂ a deux principaux avantages. Le premier est la grande porosité du film SnO₂ ainsi que le grand rapport surface/volume des nanoparticules colloïdales de SnO₂ permettant ainsi une meilleure adsorption des SWCNT sur leur surface. Cela

augmente davantage la capacité d'absorption de la lumière excitatrice par cette électrode. Le second avantage des SnO_2 est leur participation dans le processus de séparation des charges photoinduites en assurant leur transport vers l'électrode collectrice OTE. Ces deux avantages ont pour conséquence une augmentation de l'efficacité de génération de photocourant dans la CPE qui utilise OTE/ SnO_2 /SWCNT comme photoanode. Nous avons complété ce travail par l'étude de la séparation des charges photoinduites dans les SWCNT en solution et sous forme de film à l'aide de la spectroscopie de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde (10^{-15} s). Les résultats de cette étude sont présentés au chapitre 6.

Nous présentons donc dans les prochains chapitres (4-6), les trois articles que nous avons choisis d'inclure dans la présente thèse. Nous considérons qu'ils résument assez bien les résultats obtenus lors de nos travaux. Comme cette thèse est rédigée sous forme d'articles scientifiques, ces derniers sont présentés tels que soumis aux revues scientifiques *Journal of Physical Chemistry* et *Journal of Applied Physics*. Nous ferons dans le dernier chapitre, c'est-à-dire celui des conclusions et perspectives, une synthèse de ces résultats en incluant nos recommandations pour des projets de recherche futurs.

1.8 Bibliographie

- (1) *Photosynthesis: Physical mechanisms and chemical patterns*; Clayton, R. K., Ed; Cambridge University Press, 1980, pp.1-78.
- (2) Becquerel, E. *Hebd. Séances Acad. Sci.* **1839**, 9, 145.
- (3) Brattain, W. H.; Garrett, C. G. *Bell. Syst. Tech. J.* **1954**, 34, 129.
- (4) Fujishima, A.; Honda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1148.
- (5) (a) Tributsch, H.; Calvin, M. *Photochem. Photobiol.* **1971**, 14, 95.
(b) Tributsch, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, 16, 162.
- (6) (a) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
(b) Nazeeruddin, A.; Kay, I.; Rodicio, I.; Humphry, B. E.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- (7) O'Regan, B.; Moser, J.; Etersson, M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8720.
- (8) Grätzel, M., In: *The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight*; Science Publishers S.A., Gordon and Breach, 12, pp 93-111, 1991.
- (9) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Carpentier, R.; Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Appl.Phys.* **1994**, 75, 5444.
- (10) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl.Phys.* **1996**, 80, 4637.
- (11) Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kumarsinghe, A. R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M. *Semicon. Sci. Technol.* **1995**, 10, 1689.
- (12) (a) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 835.
(b) Liu, D.; Kamat, P. V. *Langmuir* **1996**, 12, 2190.
(c) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 965.
(d) Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2583.
- (13) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11054.

- (14) Barazzouk, S.; Lee, H.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3616.
- (15) Khazraji, A. C.; Hotchandani, S.; Das, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4693.
- (16) Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- (17) Kalyanasundaram, K.; Vlachopoulos, N.; Krishnan, V.; Monnier, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2342.
- (18) Faraday, M. *Philos. Trans.* **1857**, *147*, 145.
- (19) Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- (20) Frens, G. *Nature: Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
- (21) Hayat, M. A. *In: Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications*; Academic Press: New York, 1989.
- (22) Bradley, J. S. *In: Clusters and Colloids*; Schmid, G., Ed.; VCH, Weinheim, U. K., pp. 459-544, 1994.
- (23) Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- (24) Brust, M.; Walker, M.; Betheli, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *80*, 801.
- (25) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *81*, 1655.
- (26) Fink, J.; Kiely, C.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 922.
- (27) Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439.
- (28) Mulvaney, P.; Giersig, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7061.
- (29) Henglein, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 903.
- (30) Kamat, P. V. *In: Composite Semiconductor Nanoclusters. In Semiconductor Nanoclusters-Physical, Chemical and Catalytic Aspects*; Kamat, P. V., Meisel, D., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, p 237, 1997.
- (31) Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Nature* **1996**, *383*, 802.

- (32) Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1179.
- (33) Gomez-Romero, P. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 163.
- (34) Sass, J. K.; Sen, R. K.; Meyer, E.; Gerischer, H. *Surf. Sci.* **1974**, 44, 515.
- (35) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 6042.
- (36) Iijima, S. T. *Nature* **1991**, 354, 56.
- (37) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603.
- (38) Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; Devries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, 363, 605.
- (39) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1804.
- (40) Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 631.
- (41) Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579.
- (42) Wildöer, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E., Dekker, C. *Nature* **1998**, 391, 59.
- (43) Odom, T.; Huang, J. L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, 391, 62.
- (44) Bockrath, M.; Cobden, D. H.; McEuen, P. L.; Chopra, N. G.; Zettl, A.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Science* **1997**, 275, 1922.
- (45) Tans, S. T.; Devoret, M. H.; Dai, H. J.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Geerligs, L. J.; Dekker, C. *Nature* **1997**, 386, 474.
- (46) Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, 393, 49.
- (47) Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. *App. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2447.
- (48) Postma, H. W. C.; Teepen, T.; Yao, Z.; Grifoni, M.; Dekker, C. *Science* **2001**, 293, 76.
- (49) Yao, Z.; Postma, H. W. C.; Balents, L.; Dekker, C. *Nature* **1999**, 402, 273.
- (50) Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C. *Science* **2001**, 294, 1317.

- (51) Hone, J.; Whitney, M. Piskoti, C.; Zettl, A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R2514.
- (52) Kasumov, A. Y.; Deblock, R.; Kociak, M.; Reulet, B.; Bouchiat, H.; Khodos, I. I.; Gorbatov, Y. B.; Volkov, V. T.; Journet, C.; Burghard, M. *Science* **1999**, *284*, 1508.
- (53) Girishkumar, G.; Rettker, M.; Underhile, R.; Binz, D.; Vinodgopal, K.; McGinn, P.; Kamat, P. V. *Langmuir* **2005**, *21*, 8487.
- (54) Girishkumar, G.; Vinodgopal, K.; Kamat P. V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19960.
- (55) Rajesh, B.; Thampi, K. R.; Bonard, J. M.; Mathieu, H. J.; Xanthopoulos, N.; Viswanathan, B. *Chem. Commun.* **2003**, 2022.
- (56) Sun, X.; Li, R.; Villers, D.; Dodelet, J. P.; Desilets, S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 99.
- (57) Krupke, R.; Hennrich, F.; von Lohneysen, H.; Kappes, M. M. *Science* **2003**, *301*, 344.
- (58) Bandow, S.; Asaka, S.; Zhao, X.; Ando, Y. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998**, *67*, 23.
- (59) Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M. *J. Adv. Matt.* **1998**, *10*, 611.
- (60) Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H. J.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y. S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Science* **1998**, *280*, 1253.
- (61) Dillon, A. C.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Alleman, J. L.; Parilla, P. A.; Heben, M. J. *Adv. Matt.* **1999**, *11*, 13542.
- (62) Umek, P.; Hassanien, A.; Tokumoto, M.; Mihailovic, D. *Carbon* **2000**, *38*, 1723.
- (63) Pileni, M. P. *New J. Chem.* **1998**, *7*, 693.
- (64) Goia, D. V.; Matijevic, E. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1203.
- (65) Suslick, K. S. *Science* **1990**, *247*, 1439.

- (66) (a) Henglein, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 6738.
 (b) Treguer, M.; de Cointet, C.; Remita, H.; Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J.; de Keyzer, R.; Belloni, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4310.
- (67) Sau, T. K.; Pal, A.; Jana, N. R.; Wang, Z. L.; Pal, T. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 257.
- (68) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
- (69) Kim, F.; Song, J. H.; Yang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316.
- (70) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065.
- (71) Thomas, K. G.; Barazzouk, S.; Ipe, B. I.; Joseph, S. T. S.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13066.
- (72) Porter, L. A.; Ji, D.; Westcott, S. L.; Graupe, M.; Czernuszewicz, R. S.; Halas, N. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 7378.
- (73) George Thomas, K.; Zajicek, J.; Kamat, P. V. *Langmuir* **2002**, *18*, 3722.
- (74) Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810.
- (75) Linnert, T.; Mulvaney, P.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 679.
- (76) Kreibig, U.; Gartz, M.; Hilger, A.; Hovel, H. *In: Mie-Plasmon Spectroscopy: A Tool of Surface Science. In Fine Particles Science and Technology*; Pelizzatti, E., Ed., Kulwer Academic Publishers: Boston, p 499, 1996.
- (77) Henglein, A.; Meisel, D. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8364.
- (78) George Thomas, K.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2655.
- (79) Dulkeith, E.; Morteani, A. C.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Levi, S. A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N.; Möller, M.; Gittins, D. i. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 203002.
- (80) Saito, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6579.
- (81) Pagnot, T. ; Barchiesi, D. ; Tribillon, G. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4207.

- (82) Makarova, O. V.; Ostafin, A. E.; Miyoshi, H.; Norris, J. R.; Meisel, D. J. *Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9080.
- (83) (a) Uosaki, K.; Kondo, T.; Zhang, X.-Q.; Yanagida, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8367.
- (b) Fukuzumi, S.; Imahori, H. *In: Electron Transfer in Chemistry*; Balzani, V., Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- (c) Imahori, H.; Norieda, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Higuchi, K.; Kato, N.; Motohiro, T.; Yamada, H.; Tamaki, K.; Arimura, M.; Sakata, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1253.
- (84) Dubertret, B.; Calame, M.; Libchaber, A. J. *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 365.
- (85) Enger, O.; Nuesch, F.; Fibbioli, M.; Echegoyen, L.; Pretsch, E.; Diederich, F. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2231.
- (86) Imahori, H.; Norieda, H.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100.
- (87) Sudeep, P. K.; Ipe, B. I.; Thomas, K. G.; George, M. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Nano Letters* **2002**, *2*, 29.
- (88) Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2764.
- (89) Lawrence, M. F.; Dodelet, J.-P.; Dao, L. H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 950.
- (90) Ségui, J.; Hotchandani, S.; Leblanc, R. M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8807.
- (91) Hotchandani, S.; Kamat, P.V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 320.
- (92) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Nseingyoumva, S.; Roger, R. M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1995**, *36*, 261.
- (93) Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632.
- (94) Weller, H. *Ber. Bunsengens. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1361.
- (95) Kamat, P. V. *Prog. Reaction Kinetics* **1994**, *19*, 277.
- (96) Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 841.
- (97) Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 241.

- (98) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kim, W. Y.; Schmehl, R. H.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7480.
- (99) Nasr, C.; Kamat, P.V.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10047.
- (100) Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M. *J. Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1472.
- (101) Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E. Chemical Attachment of Organic Functional Groups to Single-Walled Carbon Nanotube Material. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423.
- (102) Ebbesen, T. W. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 558.
- (103) Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates, J. T. J.; Liu, J.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 213.
- (104) Hu, H.; Bhowmik, P.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 25.
- (105) Ausman, K. D.; Piner, R.; Lourie, O.; Ruoff, R. S.; Korobov, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8911.
- (106) Monthieux, M.; Smith, B. W.; Burteaux, B.; Claye, A.; Fischer, J. E.; Luzzi, D. E. *Carbon* **2001**, *39*, 1251.
- (107) Itkis, M. E.; Niyogi, S.; Meng, M.; Hamon, M.; Hu, H.; Haddon, R. C. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 155.
- (108) Kamat, P. V.; Thomas, K. G.; Barazzouk, S.; Girishkumar, G.; Vinodgopal, K.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10757.

CHAPITRE 2

FONDEMENTS THÉORIQUES

2.1 Le semiconducteur : Généralités

Les matériaux solides peuvent être divisés en deux catégories, les conducteurs (métaux) et les diélectriques (isolants et semiconducteurs). La constante diélectrique (ϵ) des solides dépend de la facilité avec laquelle les électrons se déplacent dans un matériau donné. Les conducteurs possèdent une valeur infinie pour la constante diélectrique, par contre $\epsilon = 1$ pour le vide. Dans les matériaux diélectriques, le champ électrique induit une polarisation dans le matériel donné, produisant ainsi un champ électrique à l'intérieur du diélectrique, alors que pour les conducteurs, la charge qui existe à l'intérieur du matériel est comprise dans une épaisseur infinitésimale à la surface de ce dernier. La différence entre les métaux et les isolants/semiconducteurs peut être observée à partir de l'apparition d'une bande-interdite (un domaine d'énergie sans états accessibles pour l'électron) pour les diélectriques. Les matériaux dont les énergies de la bande interdite (E_g) sont comprises entre 0 et 4 eV, c'est-à-dire entre un conducteur et un isolant, sont appelés des semiconducteurs.¹

Souvent, les imperfections et les impuretés dans un cristal donnent naissance à des niveaux d'énergie localisés. De tels niveaux d'impuretés peuvent être partagés entre les donneurs et les accepteurs. Comme exemple d'un niveau d'impureté donneur localisé, on peut considérer un atome de phosphore avec ses cinq électrons de valence dans un cristal de silicium pur. Le cinquième électron du phosphore n'a aucune bande de valence (car les liaisons chimiques sont des liaisons de covalence) à occuper et devrait se

positionner à des niveaux plus élevés que les électrons de la bande de valence. Cet électron demeure, cependant, faiblement lié au noyau du phosphore et, par conséquent, il n'est plus considéré comme électron libre de la bande de conduction. Ainsi, il possède une orbitale localisée avec une énergie, E_D , dans la bande interdite ($E_D = E_F$, voir figure 2.1b). Si E_D est plus proche, en énergie, de la bande de conduction que kT , les niveaux donneurs peuvent être thermiquement excités, augmentant ainsi la conductivité du semiconducteur. Par ailleurs, si le semiconducteur est dominé par des donneurs, il est appelé semiconducteur dopé-n (ou de type-n). Les électrons sont appelés porteurs majoritaires et les trous sont appelés porteurs minoritaires. Si le semiconducteur est dominé par des accepteurs, il est considéré type-p, les trous étant des porteurs majoritaires.

Comme c'est le cas chez les métaux, l'occupation des niveaux d'énergie par les électrons et les trous, dans les semiconducteurs, suit la distribution de Fermi-Dirac. Le potentiel chimique des électrons dans le semiconducteur est considéré comme le niveau de Fermi, E_F , du solide. Si $E_F - E_{BC}$ (en valeur absolue) $\gg kT$, on obtient:

$$E_F = \frac{E_{BC} + E_{BV}}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{C_e}{C_h}\right) + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{*m_h}{*m_e}\right) \quad (2.1)$$

où $*m_e$ et $*m_h$ sont les masses effectives des électrons et trous, C_e et C_h les concentrations des électrons et trous dans les bandes de conduction (BC) et de valence (BV), respectivement ; k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.¹ L'équation 2.1 est, tout de même, utile puisqu'elle relie la position du potentiel électrochimique, E_F , des électrons dans le semiconducteur à la concentration tout comme les masses effectives des électrons et trous. La position du niveau de Fermi sous différentes conditions est présentée par la figure 2.1.

Pour un semiconducteur intrinsèque, $C_e = C_h$ et E_F est localisé près du milieu de la bande interdite (figure 2.1a). L'effet du dopage n ou p, c'est-à-dire l'augmentation de C_e ou C_h , consiste à un déplacement du niveau de Fermi vers les niveaux de la bande de conduction ou la bande de valence (figure 2.1 b et c, respectivement). Par exemple, en raison du manque d'oxygène, les cristaux de métaux oxydes (exemple: TiO_2) sont toujours considérés dopés de type-n.

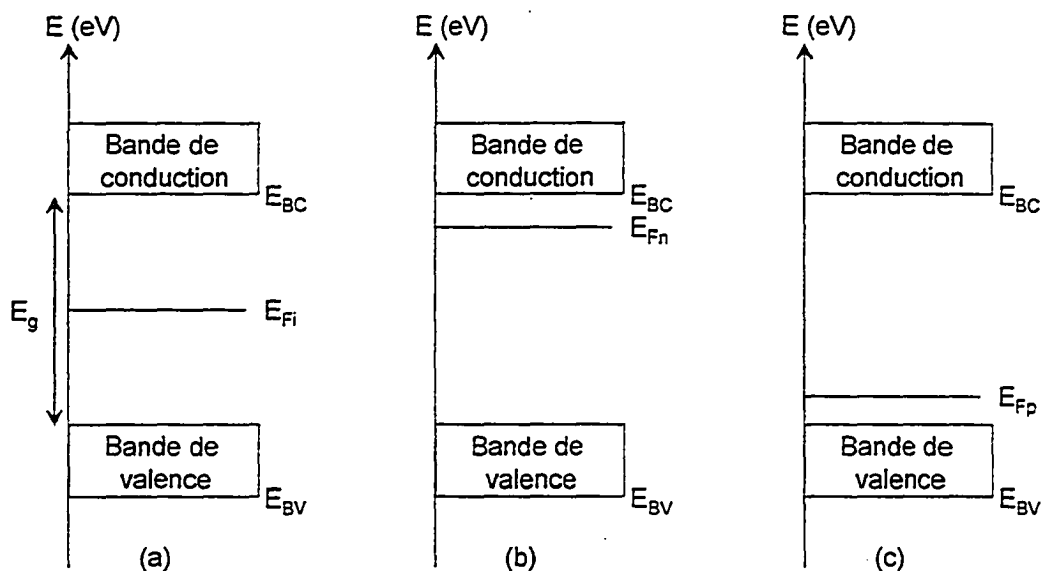


FIGURE 2.1 Diagramme énergétique des semiconducteurs (sous vide) (a) intrinsèque, (b) type-n et (c) type-p (tiré de la référence 2). Les abréviations sont expliquées dans le texte.

2.2 Semiconducteurs colloïdaux : Effets de la taille

2.2.1 Aspect matériel

Les colloïdes sont communément distingués des macro-particules par leur taille. Ces dernières possèdent des rayons excédant 1000 Å et forment des solutions turbides alors que les colloïdes sont de plus petites particules et forment des solutions claires. De façon particulière, les mieux étudiés sont les

oxydes et les sélénures ou sulfures, par exemple TiO_2 , SnO_2 , ZnO , V_2O_5 , ZnS , CdS et CdSe . La préparation de ces matériaux implique toujours les méthodes chimiques. Le matériel semiconducteur est précipité à partir des solutions contenant des précurseurs convenables. Une grande attention est alors exigée pour arrêter la précipitation au moment propice avant qu'une formation d'agglomérats ait lieu.

Dé plus, les particules nanométriques comme celles de TiO_2 peuvent être assemblées pour former des films minces transparents dont la surface effective est grande. Les particules colloïdales formant l'assemblage sont en contact électronique, permettant ainsi le transport de la charge électrique à travers le film.

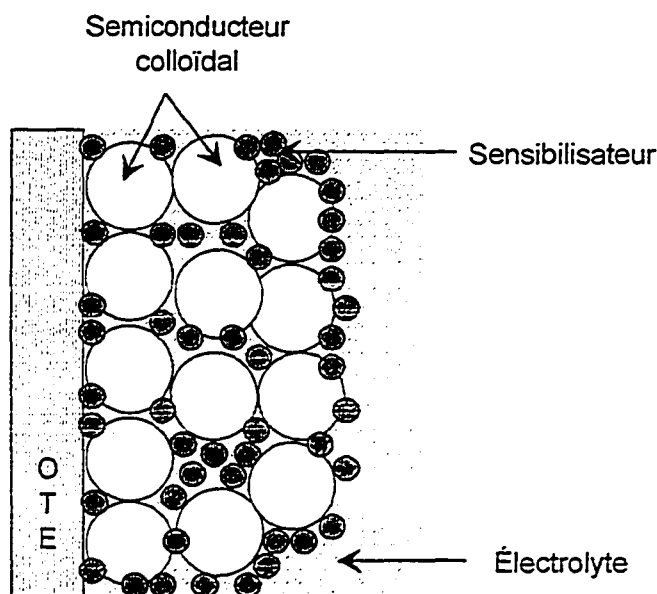


FIGURE 2.2: Illustration schématique de l'électrode: OTE/Semiconducteur colloïdal/Sensibilisateur en contact avec un électrolyte, où OTE est une électrode optiquement transparente (*optically transparent electrode*)

Une autre propriété très importante de la taille ultra-petite de ces particules est que les films formés à partir de ces dernières sont hautement poreux. Cette propriété est très intéressante pour les cellules photoélectrochimiques car en plus d'accroître grandement le nombre de molécules des sensibilisateurs adsorbés sur la surface des semiconducteurs, elle permet aussi à l'électrolyte d'être en contact avec toute la surface de ces derniers (Figure 2.2). De plus, la transparence des solutions et des films préparés à partir des suspensions colloïdales a rendu possible leur caractérisation par différentes techniques spectroscopiques, particulièrement, celle de la photolyse par éclairs lasers.

2.2.2 Propriétés optiques : Absorption des semiconducteurs colloïdaux

Les semiconducteurs absorbent la lumière dont la longueur d'onde est inférieure à λ_g , l'écart d'absorption fondamentale, et qui est relié à l'énergie de la bande interdite (E_g) via :³

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240/E_g(\text{eV}) \quad (2.2)$$

Au sein du semiconducteur, l'extinction de la lumière obéit à une loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp (-\alpha l) \quad (2.3)$$

où I et I_0 sont, respectivement, l'intensité de la lumière transmise et de la lumière incidente, l est la distance de pénétration de la lumière (distance que la lumière traverse à travers le matériau) et α la longueur réciproque d'absorption (coefficient d'absorption du matériau). Près du seuil d'absorption, la valeur de α augmente de pair avec l'énergie du photon; le plus souvent une fonction du type :

$$\alpha h\nu = \text{const.} (h\nu - E_g)^n \quad (2.4)$$

Cette fonction donne une description satisfaisante du comportement de l'absorption dans ce domaine des longueurs d'onde. L'exposant n prend une valeur de 0,5 pour une transition directe (transition verticale entre la bande de valence et la bande de conduction) et une valeur de 2 pour une transition indirecte (transition entre la bande de valence et la bande de conduction qui nécessite l'assistance d'un niveau intermédiaire situé entre ces deux bandes).⁴ Cette dernière exige une contribution des phonons du réseau afin de compenser le changement parvenu au vecteur d'onde lors de la transition du niveau supérieur de la bande de valence au niveau inférieur de la bande de conduction du semiconducteur.

2.2.3 Propriétés électroniques : Position des niveaux de bande

Les positions des niveaux des bandes de conduction, de valence et des bandes interdites d'un certain nombre de semiconducteurs en contact avec un électrolyte sont présentées sur la figure 2.3. La connaissance de la position des bandes ou des potentiels de bande plate est fort utile dans la mesure où elle nous renseigne sur les limitations thermodynamiques liées aux photo-réactions pouvant avoir lieu avec les porteurs de charges.

On a vu au paragraphe 2.1 que les énergies électroniques, pour un semiconducteur, étaient caractérisées par les niveaux des bandes de conduction, E_{BC} , et de valence, E_{BV} , ainsi que par le niveau de Fermi, E_F , ce dernier étant équivalent au potentiel électrochimique des électrons et des trous. Conformément au modèle de Gerischer,⁵ on peut également introduire un niveau de Fermi, $E_{F,el}$, pour un système rédox dans l'électrolyte, qui est équivalent au potentiel rédox du couple.⁶ En établissant le contact entre le semiconducteur et un électrolyte contenant un système rédox, un état

d'équilibre est atteint où le niveau de Fermi est identique des deux côtés de l'interface:

$$E_F = E_{F,el} \quad (2.5)$$

L'équilibre est obtenu par transfert d'électrons entre le solide et la solution. Il contribue de ce fait à l'établissement de la charge d'espace à l'intérieur du semiconducteur (figure 2.4).

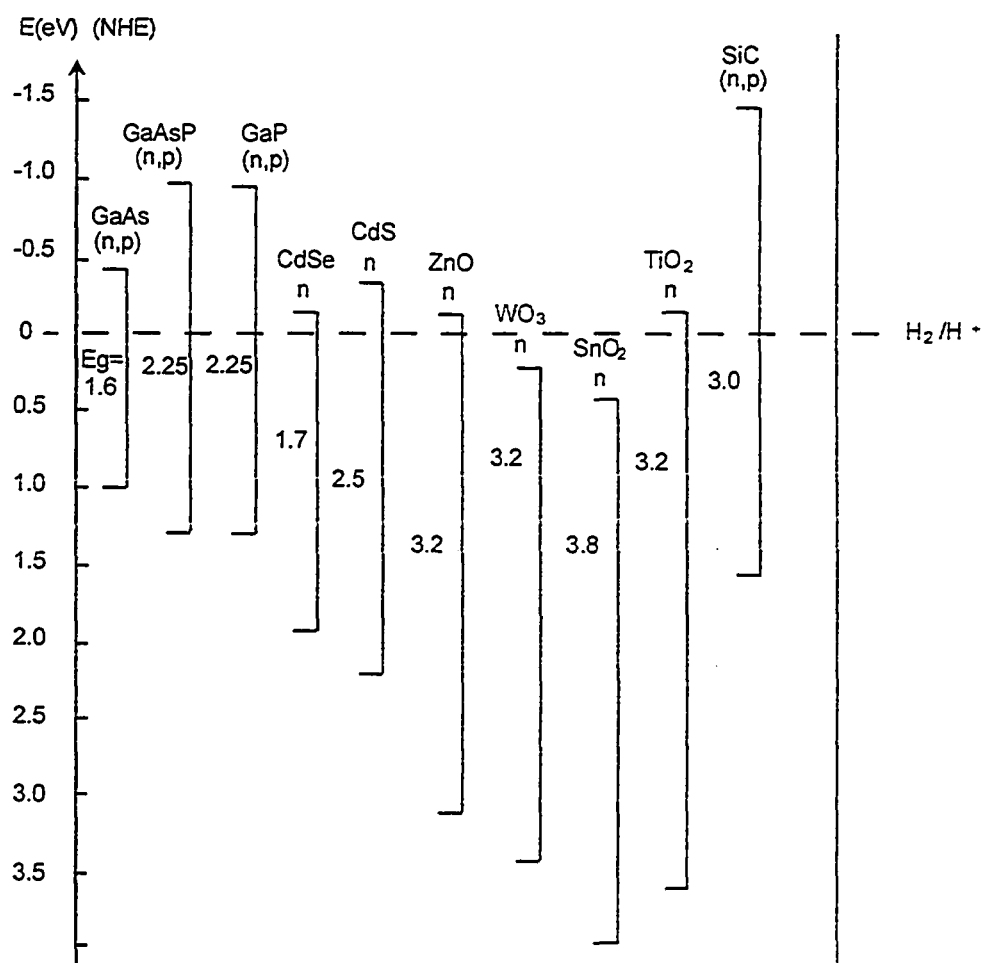


FIGURE 2.3 Position des niveaux de bande de plusieurs semiconducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH1 (tiré de la référence 4)

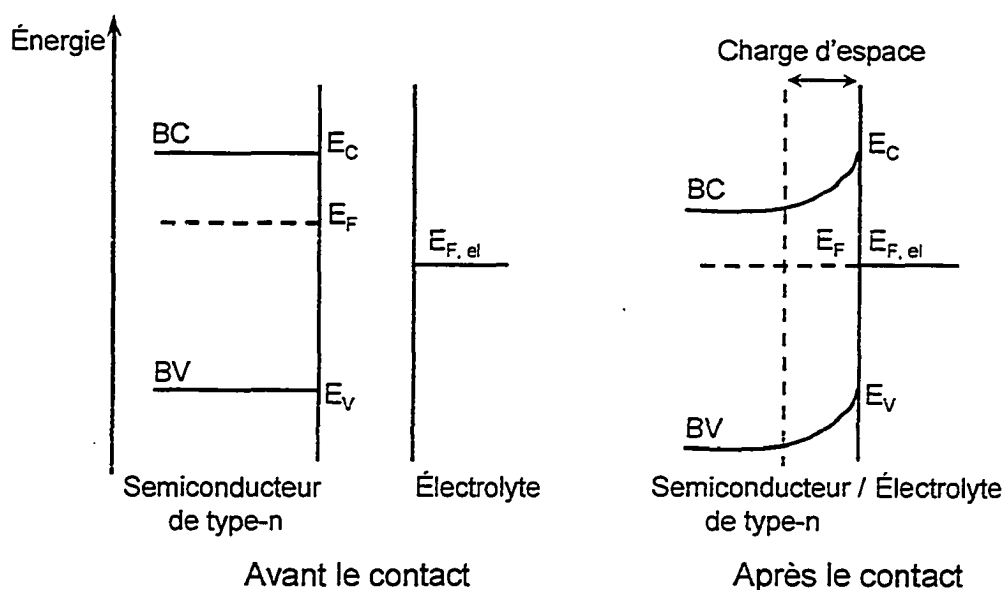


FIGURE 2.4 Formation de la charge d'espace à l'intérieur du semiconducteur après le contact de ce dernier avec l'électrolyte. E_C et E_V représentent respectivement le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction (BC) et le plus haut de la bande de valence (BV). E_F et $E_{F,el}$ sont respectivement les niveaux d'énergie de Fermi du semiconducteur et de l'électrolyte.

2.3 Principe de fonctionnement de la cellule photoélectrochimique (CPE)

Pour bien illustrer et comprendre le fonctionnement de la CPE basée sur la photosensibilisation, considérons la figure 2.5 où nous représentons un film nanocristallin de TiO_2 sur lequel sont adsorbées des molécules de chlorophylle-*a* (Chla).⁷

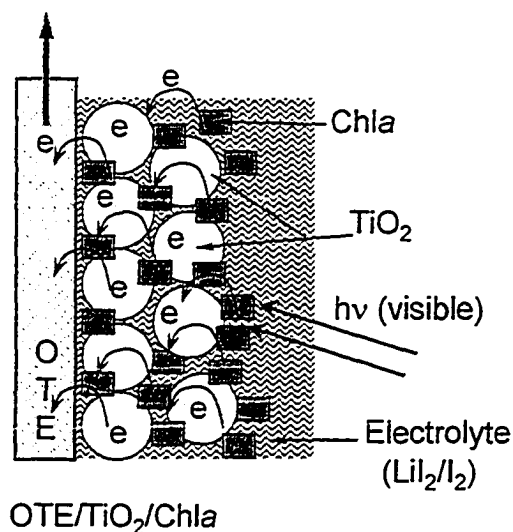
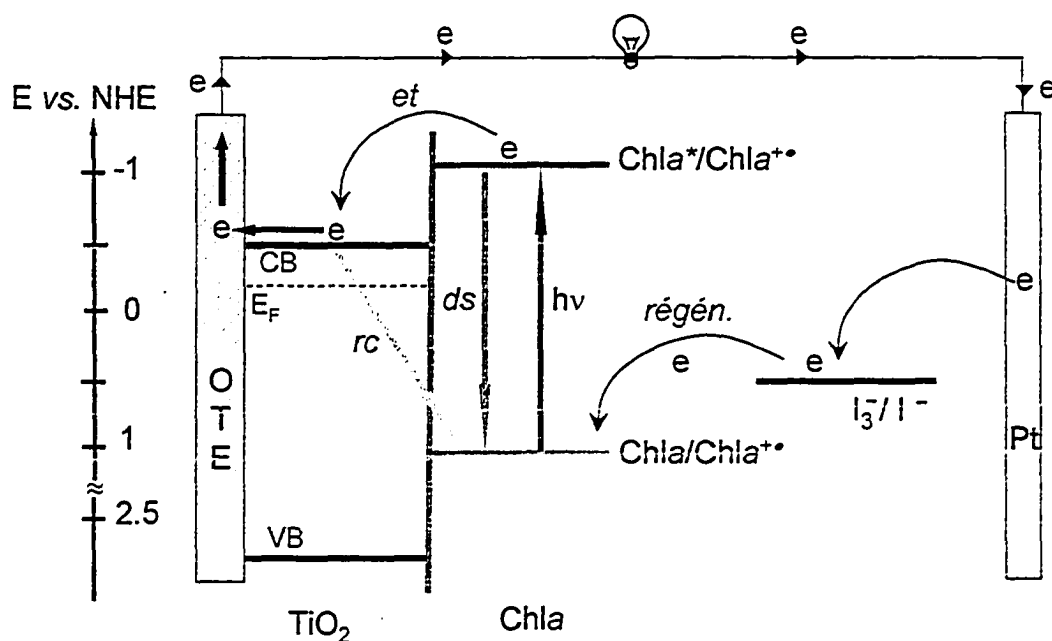


FIGURE 2.5: Mécanisme de génération du photocourant dans une CPE par photosensibilisation du semiconducteur nanocristallin TiO_2 par des molécules de la Chla.

Rappelons que la grande porosité du film TiO_2 facilite l'adsorption des molécules de sensibilisateur. Le film de TiO_2 , qui est un semiconducteur stable à large bande interdite ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), n'absorbe que dans l'ultraviolet ($\sim 375 \text{ nm}$). Toutefois, l'électrode TiO_2/Chla répond à la lumière visible comme résultat de la modification de la surface de TiO_2 par les molécules de Chla. Ceci montre qu'un mécanisme de photosensibilisation a lieu. Ainsi, quand l'électrode est illuminée par une lumière visible, celle-ci est absorbée par les molécules de sensibilisateur. Il s'en suit une injection d'électrons de l'état excité du sensibilisateur (Chla^*) à la bande de conduction (BC) du semiconducteur (processus de transfert d'électrons, *et*, voir figure 2.6). Cette étape, très importante dans le processus de génération de photocourant, a fait l'objet de plusieurs travaux.⁹⁻¹¹ Ces électrons peuvent alors être collectés à la surface de l'électrode conductrice OTE (électrode optiquement transparente) pour donner un courant électrique dans le circuit externe (figure 2.6) ou se recombiner avec

le radical cation de Chla (processus de recombinaison des charges, *rc*). Toutefois, la présence de l'électrolyte (dans ce cas I_3/I_2 dans l'acétonitrile) partout dans le film permet de réduire le processus de recombinaison des charges en régénérant rapidement le sensibilisateur (processus de régénération, *régén.*). La charge positive est transférée du sensibilisateur au couple redox, ou électrolyte, qui assure son acheminement vers la contre-électrode (fil de platine, Pt). Par ce dernier transfert d'électrons, le sensibilisateur est prêt à nouveau pour commencer un autre cycle de génération d'électrons.

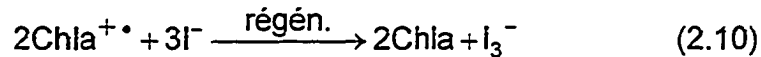
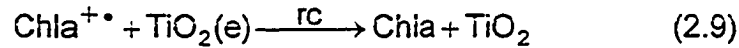
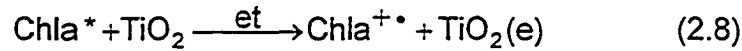


NHE: électrode normale d'hydrogène (électrode de référence)

FIGURE 2.6: Illustration des niveaux d'énergie de Fermi (E_F), de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) de TiO_2 , des potentiels redox des états fondamental et excité de la Chla, et du couple redox I_3^-/I^- . Les autres abréviations sont expliquées dans le texte.

En outre, un photovoltage à circuit-ouvert, V_{CO} , est établi entre les deux électrodes OTE/TiO₂/Chla et Pt. Par conséquent, les processus fondamentaux impliqués dans la conversion énergétique sont : (1) l'absorption de la lumière, (2) l'injection et la séparation des charges créées par l'absorption de cette lumière et (3) le transport et la collection des porteurs de charges dans le circuit extérieur pour produire l'électricité. Ces étapes sont essentielles dans l'opération de toute CPE indépendamment du fait que le film semiconducteur utilisé soit nanocristallin ou non.

Notons aussi l'existence d'une autre possibilité de désactivation de l'état excité du sensibilisateur selon laquelle les électrons excités retournent à l'état fondamentale de Chla (processus de désactivation, *ds*). Toutes ces étapes se résument comme suit :⁷



L'efficacité de génération du photocourant, IPCE (*Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency*), s'exprime comme suit :^{8,12}

$$\text{IPCE}(\%) = \text{LHE}(\%) \times \phi_{inj} \times \eta_c \quad (2.11)$$

où LHE (*Light Harvesting Efficiency*) représente l'efficacité d'absorption de la lumière, ϕ_{inj} correspond au rendement quantique d'injection des charges dans le semiconducteur et η_c est l'efficacité de collection des charges. Dans ce qui suit, nous allons discuter ces paramètres plus en détail.

2.3.1 Efficacité d'absorption de la lumière

L'efficacité d'absorption de la lumière est définie par :

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-A} \quad (2.12)$$

où A est le maximum d'absorption de la lumière par le sensibilisateur.

La lumière incidente est absorbée par les molécules sensibilisatrices qui sont adsorbées sur la surface semiconductrice. Ces molécules sensibilisatrices jouent donc le rôle d'antennes, identique à celui de la chlorophylle dans les plantes vertes.¹ L'absorption de cette lumière crée des charges (états excités, Chla*) dans la Chla, qui sont rapidement injectées dans la bande de conduction du semiconducteur TiO₂. La dernière étape est le transport de ces charges dans le film semiconducteur (figure 2.6).

Comme mentionné auparavant, l'originalité de l'utilisation de semiconducteurs nanocristallins réside dans l'augmentation considérable de l'efficacité d'absorption de la lumière incidente. En effet, sur une surface semiconductrice plane, le sensibilisateur capturera seulement une infime fraction de la lumière. Par contre, grâce à la morphologie des films nanocristallins (voir figure 2.5), les molécules de Chla s'insèrent à l'intérieur du film nanocristallin poreux TiO₂ augmentant la surface effective et par conséquent, la lumière traversant les films nanocristallins est absorbée par un nombre considérable de molécules sensibilisatrices. La structure poreuse des films semiconducteurs joue donc un rôle similaire à celui des membranes thylacoïdiennes qui sont empilées naturellement dans les plantes vertes de façon à augmenter la capture de la lumière.

2.3.2 Efficacité d'injection et de collection des charges

Dans le but d'obtenir des CPE efficaces, les rendements quantiques d'injection et de collection de charges doivent être élevés. Ils dépendent de la vitesse d'injection des charges, du processus de leur séparation ainsi que de leur transport dans le film semiconducteur. Ainsi, quand l'électrode est illuminée par une lumière visible, celle-ci est absorbée par la molécule sensibilisatrice. Il s'en suit une injection d'électrons de l'état excité de la molécule sensibilisatrice à la bande de conduction du semiconducteur. Cette étape est considérée comme la première étape responsable de la génération du photocourant et a fait l'objet de plusieurs travaux.⁸⁻¹⁰ Elle est rapide et a lieu dans le domaine du picoseconde-nanoseconde.¹¹⁻²⁴ Elle domine donc largement les autres réactions de désactivation de l'état excité qui peuvent avoir lieu.

Une autre différence majeure entre les CPE à base de semiconducteurs nanocristallins et celles conventionnelles apparaît dans le processus de séparation des charges à cause des tailles des particules. En effet dans les cellules conventionnelles, la séparation des charges se fait à l'interface semiconducteur/électrolyte au niveau de la région d'espace de charges où est présent un champ électrique interne (figure 2.4). Rappelons que ce dernier résulte de l'alignement des niveaux de Fermi qui amène à la courbure des bandes et ainsi à la formation d'une barrière de type Schottky. Gerischer²⁵ a adapté ce modèle aux CPE. Il a été, par la suite, amélioré pour prendre en compte les propriétés spécifiques des surfaces des semiconducteurs (par ex. états de surface).²⁶⁻³⁰

Toutefois, dans le cas des CPE à base de semiconducteurs nanocristallins, la situation diffère. Il est reconnu qu'à cause de la structure nanocristalline des particules, l'électrolyte pénètre l'électrode poreuse (figure 2.4) de la surface jusqu'au support conducteur. Il entre alors en contact avec chaque grain ou particule du film (un autre avantage du film poreux).

Cependant, les particules composant le film sont trop petites pour former chacune une région de déplétion locale avec l'électrolyte.³¹⁻³⁴ Plusieurs travaux ont proposé³⁵⁻³⁷ que le processus de séparation des charges dans ces systèmes est principalement contrôlé par les cinétiques et dynamiques des processus photoélectrochimiques (transfert d'électrons et de trous à l'électrolyte) à l'interface semiconducteur/électrolyte et non au champ électrique interne présent dans les CPE conventionnelles. Les électrons ainsi injectés dans la bande de conduction de TiO_2 peuvent alors être collectés à la surface de l'électrode conductrice OTE pour donner un courant anodique (transfert d'électrons, *et*, figure 2.6) ou se recombiner avec la forme oxydée du sensibilisateur (*rc*, figure 2.6). Le rôle de l'électrolyte (un couple redox comme I_3^-/I^-) est donc crucial dans la mesure où il doit rapidement transférer un électron à l'état oxydé du sensibilisateur pour régénérer très rapidement le sensibilisateur original (*régén.*, figure 2.6). Ceci permet jusqu'à une certaine limite, de prévenir la recombinaison de l'électron injecté dans la bande de conduction du semiconducteur $\text{TiO}_2(\text{e})$ avec le sensibilisateur oxydé. Son rôle est par conséquent identique à l'oxydation de l'eau menant au dégagement d'oxygène pour régénérer l'état réduit du photosystème II dans la photosynthèse naturelle.³⁸

2.4 Théorie de *quenching* de la fluorescence

La fluorescence est le processus d'émission lumineuse (UV-visible) lors de la relaxation radiative, entre l'état excité singulet (S_1) et l'état fondamental singulet (S_0), spontanée d'une espèce excitée par absorption d'un rayonnement incident.

L'état excité S_1 peut être désactivé (atténué) par différents processus (figure 2.7) :

(1) Radiatif: fluorescence ($h\nu_f$)

(2) Non-radiatif unimoléculaire:

i- conversion interne (*ic*) vers l'état fondamental S_0

ii- conversion inter-système (*isc*) vers l'état triplet T_1

(3) Non-radiatif bimoléculaire:

i- *quenching*

ii- formation d'excimère ou d'exciplexe (transfert d'électron)

iii- transfert d'énergie

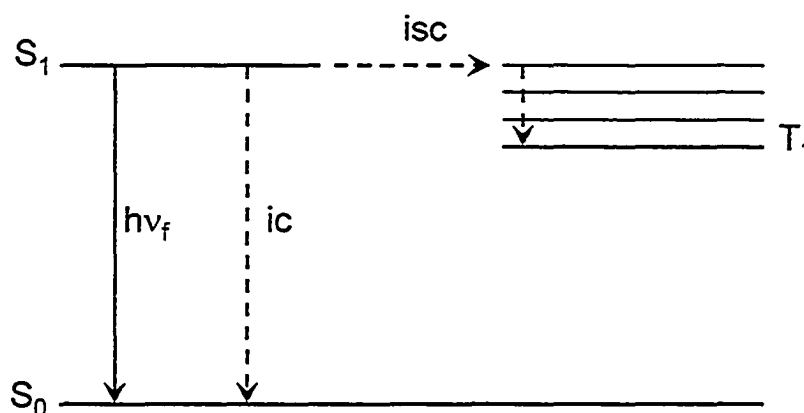


FIGURE 2.7: Différents processus de désactivation de l'état excité singulet S_1 .

Le *quenching* de la fluorescence est un processus qui diminue l'intensité d'émission de la fluorescence. Il est donc un processus additionnel qui atténue l'état excité en plus du processus d'émission radiatif. On distingue généralement deux mécanismes de *quenching* de la fluorescence:

(i) *quenching* par collision ou dynamique

(ii) *quenching* par formation d'un complexe entre le fluorophore et le *quencher*. Ce type de *quenching* est couramment appelé *quenching* statique.

Le *quenching* peut se produire via deux processus : (i) par transfert d'énergie ou bien (ii) par transfert d'électrons. Dans la plus part des cas, les deux processus participent au phénomène de *quenching* de la fluorescence.

Le *quenching* de la fluorescence peut être décrit à l'aide de la relation de Stern-Volmer suivante :³⁹

$$I_0/I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.13)$$

où I_0 et I sont, respectivement, les intensités de fluorescence en absence et en présence d'une concentration définie du *quencher* (atténuateur) $[Q]$; et K_{SV} est la constante de *quenching* de Stern-Volmer. Lorsque le *quenching* est produit par le mécanisme de collision, la constante K_{SV} est exprimée comme suit :³⁹

$$K_{SV} = K_D = k_q \tau_0 \quad (2.14)$$

où K_D est la constante de *quenching* bimoléculaire par collision, k_q est la constante de vitesse de *quenching* bimoléculaire et τ_0 est le temps de vie de fluorescence en absence du *quencher*. À l'aide des mesures expérimentales de *quenching* de la fluorescence à l'état stationnaire, les valeurs de k_q peuvent être obtenues à partir de la pente de la droite expérimentale qui représente les variations d' I_0/I en fonction de $[Q]$ si la valeur de τ_0 est connue. Il est intéressant de noter que si le *quenching* résulte de la formation d'un complexe non fluorescent entre le fluorophore et le *quencher* à l'état fondamental, la dépendance de I_0/I sur $[Q]$ est similaire à celle observée dans le cas de *quenching* dynamique sauf que cette fois la constante de *quenching* de l'équation (2.13) est égale à la constante d'association ($K_{ass.}$),³⁹ c'est-à-dire :

$$K_{SV} = K_{ass.} \quad (2.15)$$

Il est important de signaler que l'obtention d'une droite à l'aide de la relation de Stern-Volmer ne peut confirmer à elle seule la nature du mécanisme de *quenching*, dynamique ou statique, puisque les variations d' I_0/I en fonction de $[Q]$ dans les deux cas donnent une droite. En général, on peut distinguer entre les deux à l'aide de leur dépendance vis-à-vis de la température et la viscosité du milieu, ou bien par les mesures de temps de vie de la fluorescence. En effet, il a été démontré que le *quenching* dynamique dépend fortement de la température car ce mécanisme est contrôlé par le phénomène de diffusion du milieu qui est à son tour fortement dépendant de la température (K_D augmente avec la température).^{39,40} Par contre, pour le *quenching* statique, il a été démontré par des mesures de temps de vie de fluorescence que ce mécanisme de *quenching* n'a aucune influence sur le temps de vie de fluorescence contrairement au *quenching* dynamique qui conduit à la diminution du temps de vie de fluorescence. Une méthode additionnelle qui permet de distinguer entre les deux mécanismes de *quenching* réside dans l'examen attentif des spectres d'absorption du fluorophore. Le *quenching* dynamique affecte seulement les états excités des fluorophores, et par conséquent aucun changement dans le spectre d'absorption n'est prévu. Par contre, le *quenching* statique conduit dans la majorité des cas à la formation de complexes non fluorescents à l'état fondamental résultant en une perturbation du spectre d'absorption du fluorophore.^{39,40}

Dans certains cas, le fluorophore peut subir simultanément l'action des deux mécanismes de *quenching* dynamique et statique. Dans cette situation, les courbes représentant la relation de Stern-Volmer ne sont pas linéaires et montrent une déviation positive. Ainsi, la forme modifiée de la relation de Stern-Volmer représentant le processus combiné de *quenching* statique et dynamique est la suivante :³⁹

$$I_0/I = (1 + K_D [Q]) (1 + K_{ass.} [Q]) \quad (2.16)$$

Afin de déterminer les valeurs des constantes de *quenching* K_D et $K_{ass.}$, on utilise l'expression suivante déduite de l'équation (2.16) :

$$\{(I_0/I)-1\}/[Q] = (K_D + K_{ass.}) + K_D K_{ass.}[Q] \quad (2.17)$$

Ainsi le graphe représentant la variation de $\{(I_0/I)-1\}/[Q]$ en fonction de $[Q]$ donne une ligne droite et permet de déterminer les valeurs des constantes de *quenching* K_D et $K_{ass.}$ à partir de l'intercepte ($I = K_D + K_{ass.}$) et de la pente ($P = K_D K_{ass.}$).

Des variations non-linéaires de la relation de Stern-Volmer peuvent aussi être obtenues lorsqu'il y a de multiples classes de fluorophores, chacun avec son propre K_D . Pour plus d'informations sur le processus de *quenching* de la fluorescence, les deux livres références 39 et 40 contiennent suffisamment de détails sur le sujet.

2.5 Densité d'états : Gap des nanotubes

La densité d'états pour un milieu unidimensionnel de longueur l s'écrit :

$$D(E) = \frac{l}{2\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.18)$$

où m^* la masse effective de l'électron, et où on prend l'origine des énergies (E) en bas de la bande de conduction, et \hbar la constante de Planck réduite.

La figure 2.8 donne une représentation schématique de la densité d'états pour un nanotube métallique et pour un nanotube semiconducteur. On observe les singularités en $1/\sqrt{E}$ caractéristiques d'un milieu unidimensionnel. Ces singularités (replis dans la densité d'états) sont appelées singularités de Van-Hove.^{41,42}

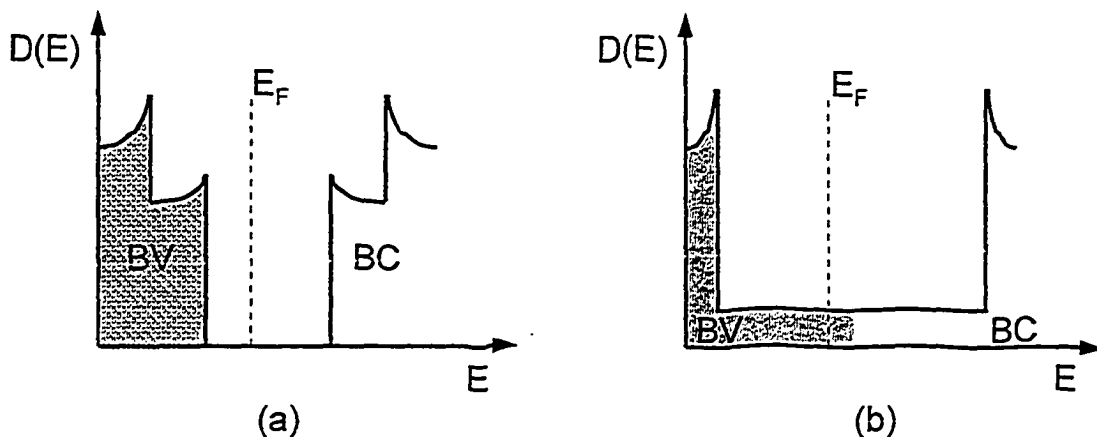


FIGURE 2.8: Schéma de la densité d'états d'un nanotube (a) semiconducteur et (b) métallique. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction ; E_F est le niveau d'énergie de Fermi.

On remarque aussi que pour les nanotubes semiconducteurs, la densité d'états est nulle au niveau de Fermi, alors que pour le nanotube métallique, la densité d'états ne s'annule pas au niveau de Fermi (figure 2.8). L'espacement en énergie au niveau de la première paire de singularités de Van-Hove est de l'ordre de 0,5 – 0,8 eV pour un nanotube semiconducteur et de 1,5 eV pour un nanotube métallique, pour des diamètres compris entre 1 et 1,5 nm environ.

2.6 Plasmons dans les nanotubes de carbone mono-paroi

À la différence des transitions optiques à une particule, un *plasmon* est une excitation collective des électrons. Dans un milieu massif (dense), c'est une oscillation longitudinale (oscillation parallèle à l'axe du matériau). Il ne peut donc pas y avoir de couplage dipolaire électrique avec la lumière : on les étudie à l'aide de la spectroscopie électronique par perte d'énergie (EELS). Cependant, lorsque la taille de l'objet d'étude est inférieure à la longueur d'onde (nano-objets par exemple), il y a un mouvement en phase de la densité de charge et

une accumulation de charges au niveau de la surface qui crée un dipôle électrique \vec{p} . Le *plasmon* est alors appelé *plasmon* de surface et peut se coupler à la lumière. La répartition des charges au niveau de la surface de l'objet étudié n'est pas en équilibre mécanique. Elle oscille autour de la position $\langle \vec{p} \rangle = 0$. Si l'excitation électromagnétique se fait à la fréquence propre ω_p des oscillations, on observe alors une résonance plasmon qui correspond à une forte augmentation de l'absorption à cette fréquence. Pour un objet nanométrique de forme sphérique, la position de la résonance plasmon de surface est donnée par l'équation :

$$\varepsilon_1(\omega_p) + 2\varepsilon_m = 0 \quad (2.19)$$

où $\varepsilon_1(\omega_p)$ est la partie réelle de la constante diélectrique de l'objet, et ε_m est la constante diélectrique de son environnement. Les nanotubes de carbone possèdent différents types de plasmons. Les expériences de spectroscopie électronique par perte d'énergie montrent l'existence de *plasmons*- π le long de l'axe du nanotube⁴³ et de *plasmons*- π de surface⁴⁴ (la dénomination *plasmons*- π venant du fait que ce sont les électrons des orbitales π qui entrent en jeu dans ces phénomènes). Notons que des *plasmons* mettant en jeu les électrons des orbitales σ existent à beaucoup plus haute énergie (~ 20 eV).

2.7 Bibliographie

- (1) Kittel, C.; *In* : Introduction to solid state physics; 6th edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- (2) Hagfeldt, A.; Björkstén U.; Lindquist S.E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1993**, 27, 293.
- (3) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49.
- (4) Grätzel, M.; *In* : Heterogeneous photochemical electron transfer; CRC Press Inc.; Boca Raton, Floride, 1988.
- (5) Gerischer, H. "Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Eyring, H., Edition", Academic Press: New York, **1970**, Vol. 9A (Electrochemistry), p 463.
- (6) Moser, J. "Dynamique des réactions de transfert d'électrons induites par la lumière a la surface de semiconducteurs colloïdaux", Thèse de doctorat, école Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 1986.
- (7) Barazzouk, S., Hotchandani, S. *J. App. Phys.* 2004, 96, 7744.
- (8) Nazeeruddin, A.; Kay, I.; Rodicio, I.; Humphry, B. E.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- (9) Heimer, T. A.; Bignozzi, C. A.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11987.
- (10) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4133.
- (11) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5741.
- (12) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 4637.
- (13) Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2702.
- (14) Willig, F.; Keitzmann, R.; Schwarzburg, K. *In Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Tian. Z. W. and Cao, Y., Eds; International Academic Publishers: Beijing, China; 1993, pp 129-139.

- (15) Arbour, C.; Sharma, D. K.; Langford, C. H. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 331.
- (16) Eichberger, R.; Willig, F. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *141*, 159.
- (17) Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20062.
- (18) Burfeindt, B.; Hannappel, T.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056.
- (19) Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12902.
- (20) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3822.
- (21) Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagazawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577.
- (22) Vinodgopal, K.; Hua, X.; Dahlgren, R. L.; Lappin, A. G.; Patterson, L. K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10883.
- (23) Cherepy, N.; Smestad, G. P.; Grätzel, M.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 9342.
- (24) Martini, I.; Hartland, G. Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4826.
- (25) Gerischer, H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *113*, 1174.
- (26) Peter, L. M. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 753.
- (27) Lewis, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 543.
- (28) Gerischer, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1356.
- (29) Gerischer, H.; Heller, A. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 113.
- (30) Smith, B. B.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2459.
- (31) O'Regan, B.; Moser, J.; Etersson, M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- (32) Hagfeldt, A.; Lindstrom, H.; Sodergren, S.; Lindquist, S. E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 39.
- (33) Albery, W.J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2896.
- (34) Albery, W.J.; Bartlett, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 315.

- (35) Curran, J. S.; Lamouche, D. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5405.
- (36) Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136.
- (37) Golan, Y.; Margulis, L.; Rubinstein, I.; Hodes, G. *Langmuir* **1992**, *8*, 749.
- (38) Govindjee, A. In: *Photosynthesis. I. Bioenergetics of Photosynthesis*; Academic Press: New-York, 1975, pp 1-50.
- (39) Lakowicz, J. R. "*Principles of fluorescence spectroscopy*"; Plenum Press: New York, chapter 9, 1993.
- (40) Valeur, B. "*Molecular fluorescence: Principles and Applications*"; Wiley-VCH: Weinheim, chapter 4, 2002.
- (41) Wildöer, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E., Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59.
- (42) Odom, T.; Huang, J. L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62.
- (43) Pichler, T.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J.; Rinzler, A.; Smalley, R. E. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4729,
- (44) Bursill, L. A.; Stadelmann, P. A.; Peng, J. L.; Prawer, S. *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, 2882.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 Matériaux et produits

Les solvants utilisés comme le toluène, l'isooctane, le propanol-2, l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (THF), sont d'une haute pureté (de grade HPLC) et ne nécessitent pas de purification supplémentaire. Les autres agents chimiques tels que l'acide acétique et l'hydroxyde d'ammoniaque concentré sont aussi d'une grande pureté. Ces produits chimiques ont été achetés de la compagnie *Fischer Scientific*.

La chlorophylle-a (Chla), l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4), l'isopropoxide de titane (IV), le bromure de tétraoctylammonium ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$), le borohydrure de sodium (NaBH_4), le sulfate de sodium (Na_2SO_4), l'iodure de lithium (LiI) et l'iode sont de haute pureté, et ils ont été achetés de la compagnie *Sigma-Aldrich Co*. La solution mère de SnO_2 colloïdal (18%) a été obtenue de la compagnie *Alfa Chemicals*, Word Hill, MA. Le fullerène (C_{60}) et les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) ont été achetés de la compagnie *SES Research*.

Les électrodes optiquement transparentes (OTE: *Optically Transparent Electrodes*) ont été découpées à partir des plaques de verre recouvertes de films minces de dioxyde d'étain (SnO_2) dopé à l'indium (1.3 mm d'épaisseur, $20 \Omega/\text{cm}^2$). Ces plaques sont fournies par la compagnie *Pilkington Glass Co*. (Toledo, OH., USA). Les électrodes OTE sont fortement dopées de sorte que leur conductivité devient très élevée tout comme les métaux.

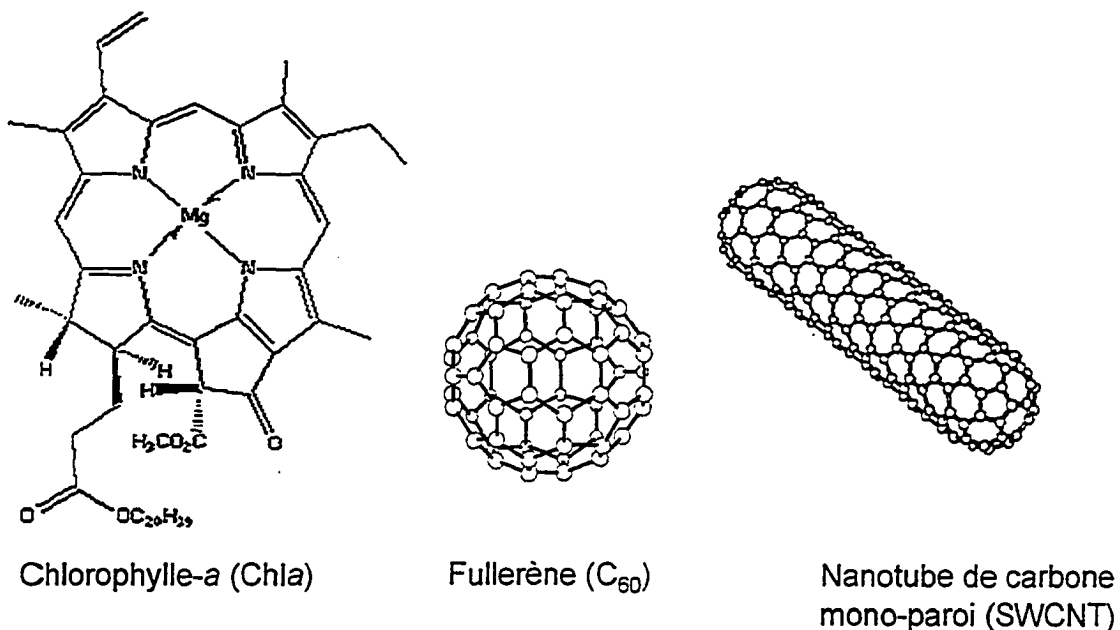


FIGURE 3.1: Structure de la molécule de chlorophylle-a (Chla), de fullerène (C₆₀) et d'un nanotube de carbone mono-paroi (SWCNT)

Dans ce qui suit, nous allons présenter la préparation des différents semiconducteurs colloïdaux (TiO₂ et SnO₂), des nanoparticules métalliques d'or (AuNP) ainsi que celle de la suspension de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT), que nous avons étudiés dans le présent travail.

3.2 Préparation des semiconducteurs colloïdaux TiO₂ et SnO₂

La majorité des semiconducteurs colloïdaux préparés à ce jour sont des oxydes ou des chalcogénures de différents métaux. La préparation nécessite généralement la précipitation des colloïdes à partir des solutions homogènes (contenant des précurseurs convenables) par addition contrôlée d'anions (ou cations) ou une hydrolyse forcée. Une grande attention est alors exigée pour arrêter la précipitation, au moment propice, avant qu'une formation d'agglomérats ait lieu.¹ Pour plus de détails, la référence de Kamat (2) constitue une revue des techniques de préparation les plus utilisées.

Les semiconducteurs colloïdaux utilisés dans ce travail sont des semiconducteurs de type-n du fait de leur déficience stœchiométrique en oxygène. La lacune présente devient donneuse d'électrons. Notre choix de TiO_2 et SnO_2 pour effectuer nos études est basé sur l'expertise de notre groupe dans la préparation et la caractérisation de ces colloïdes.^{1,3,4}

3.2.1 TiO_2 colloïdal

La suspension colloïdale de TiO_2 a été préparée par la technique d'hydrolyse d'isopropoxide de titane (IV) dans une solution aqueuse contenant l'acide acétique. Brièvement, la solution colloïdale de TiO_2 a été préparée par addition goutte-à-goutte d'un mélange constitué de 37 mL d'isopropoxide de titane (IV) et de 10 mL de propanol-2 à une solution d'acide acétique glacial (80 mL) dans 250 mL d'eau dé-ionisée sous agitation vigoureuse pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est par la suite agité pendant une période de 3-4 h à 353 K (80 °C), et la solution résultante est transférée dans un autoclave bien scellé et placé par la suite dans un four à 503K (230 °C) pour 12h. L'excès d'eau sera donc éliminé à l'aide d'un rota-vapeur jusqu'à obtention d'une solution colloïdale de TiO_2 de concentration égale à 120 g/L.¹ La suspension colloïdale obtenue est de couleur blanche. D'après des mesures microscopiques, les particules de TiO_2 ont une forme sphérique et une taille qui varie entre 20 et 30 nm.⁵

3.2.2 SnO_2 colloïdal

La préparation de la suspension colloïdale de SnO_2 a été développée dans notre laboratoire^{3,4} et consiste à la dilution de 1 mL de la solution mère de SnO_2 (18 %) par 48 mL d'eau distillée et 1 mL de NH_4OH . Les particules colloïdales obtenues sont presque sphériques et présentent des diamètres se situant entre 30-50 nm.³

3.3 Préparation des nanoparticules d'or (AuNP)

La procédure de préparation des nanoparticules d'or (AuNP) dans un solvant organique est une version modifiée⁶ de celle proposée par Brust *et al.*⁷ sans addition de thiols (figure 3.2). Brièvement, les AuNP sont préparées par une procédure de réduction biphasique selon laquelle 30 mM d'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) sont transférés d'une phase aqueuse à une solution de toluène par complexation avec l'agent de transfert de phase, bromure de tétraoctylammonium ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$, 0.1 M). Les ions auriques (AuCl_4^-) ainsi transférés dans le toluène sont par la suite réduits par addition, goutte-à-goutte, d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium (NaBH_4 , 0.4 M). Après séparation de la phase organique qui contient les nanoparticules métalliques d'or, la suspension colloïdale d'or est lavée trois fois par de l'eau distillée, puis la phase organique est asséchée sur une poudre de sulfate de sodium (Na_2SO_4) afin d'éliminer les traces d'eau. Après filtration, les AuNP (13 mM) de couleur rose-rouge foncée sont conservées dans l'obscurité à température ambiante et elles sont très stables pendant plusieurs mois.⁶ Les micrographes de ces nanoparticules d'or enregistrés par le microscope électronique à transmission ont révélé que ces nanoparticules possèdent une forme sphérique et une taille de $\sim 8\text{nm}$.⁸

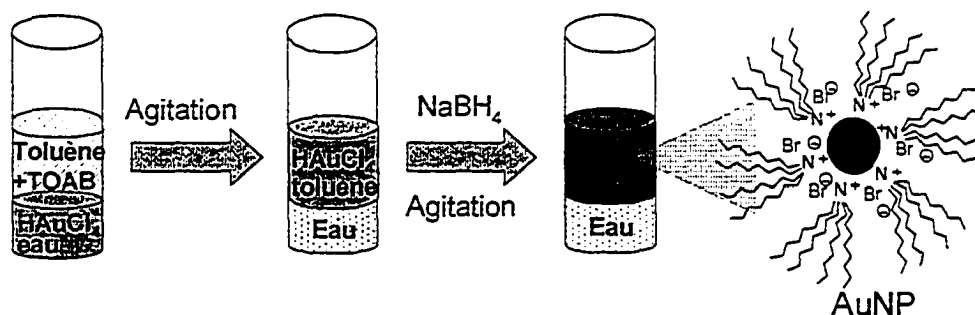


FIGURE 3.2: Synthèse des nanoparticules d'or (AuNP) par la procédure biphasique de réduction des ions auriques (AuCl_4^-).

3.4 Synthèse et préparation d'une suspension de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT)

3.4.1 Synthèse des SWCNT par la méthode de l'arc électrique

Les procédés de synthèse les plus répandus par lesquels les nanotubes de carbone mono-paroi sont produits sont : la méthode d'ablation laser, de l'arc électrique, de dépôt chimique en phase vapeur et enfin la méthode dite HiPCo. Nous allons dans cette partie nous limiter à la présentation des avantages et des inconvénients de la technique de l'arc électrique car les SWCNT que nous avons étudiés dans ce travail ont été synthétisés en utilisant cette technique.

La méthode de synthèse de nanotubes de carbone mono-paroi par arc électrique a été décrite pour la première fois par Iijima et Ichihashi,⁹ et Bethune *et al.*¹⁰ Dans cette méthode, schématisée sur la figure 3.3, on utilise des électrodes de carbone d'environ 5-20 mm de diamètre, séparées d'environ 1 mm. Entre ces électrodes, on applique une tension de 20-25 V et un courant continu d'environ 50 - 120 A. L'expérience s'effectue généralement sous une pression d'hélium d'environ 500 torr et avec un flux d'environ 5-15 mL s⁻¹. Lorsque l'arc électrique est en fonctionnement, un dépôt de carbone se forme autour de la cathode. C'est dans ce dépôt qu'on trouve les nanotubes de carbone. D'une façon générale, la méthode de synthèse par arc électrique produit des nanotubes avec un diamètre $\leq 1,5$ nm.⁹ Cette méthode de synthèse nécessite l'utilisation de catalyseurs pour obtenir des nanotubes de carbone mono-paroi. Les catalyseurs additionnés à la cible de graphite sont le plus souvent le nickel et le cobalt. Le produit brut contient lui aussi du carbone amorphe, des fullerènes (en faible quantité), et des restes de catalyseur. Il est donc nécessaire de purifier le produit brut avant de pouvoir disposer d'un échantillon ne contenant que des nanotubes, avec les conséquences néfastes que cela entraîne sur la qualité des nanotubes. Enfin, la méthode de l'arc électrique permet de produire de grandes quantités de nanotubes de carbone mono-paroi (de l'ordre du gramme/Jour).¹¹

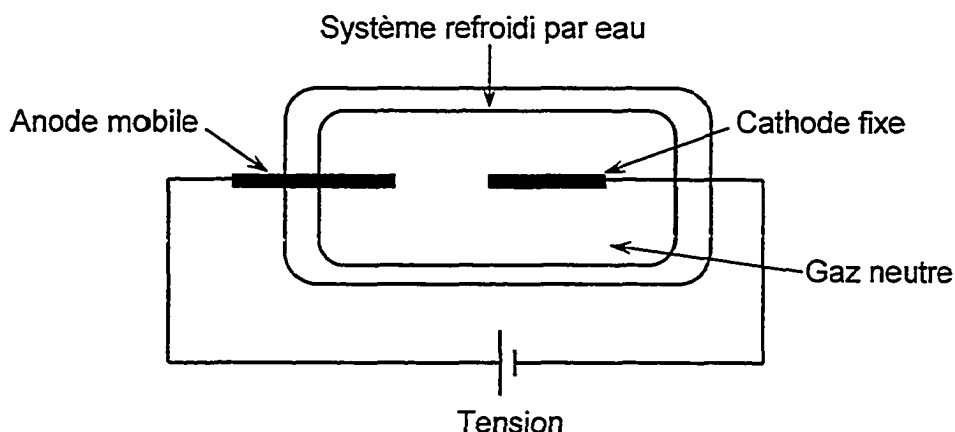


FIGURE 3.3: Production des nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique

3.4.2 Préparation d'une suspension de SWCNT dans un solvant organique

Les nanotubes de carbone (SWCNT) purifiés sont faiblement solubles dans la majorité des solvants (organiques et non organiques), ce qui limite largement leur caractérisation par des méthodes spectroscopiques. Récemment, nous avons développé dans notre laboratoire une technique simple et efficace pour solubiliser les SWCNT dans différents solvants organiques.¹² Cette méthode consiste à mélanger les SWCNT (10 mg) avec une solution contenant le bromure de tétraoctylammonium (TOAB, 0.13 g) dans 25 mL de tétrahydrofurane (THF). La sonication du mélange pendant 20-30 minutes donne une suspension sombre très stable. Cette suspension est centrifugée par la suite à 10 000 rpm pendant 10 min. Le surnageant (liquide clair) qui ne contient que les molécules de TOAB qui ne sont pas liées au SWCNT est éliminé. Cette procédure est répétée plusieurs fois, et le dernier résidu, après élimination du solvant, a été séché à l'aide d'un flux de gaz

d'azote. La procédure de lavage et de centrifugation répétitive nous a permis d'éliminer les molécules de TOAB qui ne sont pas bien liées au SWCNT. Le matériel asséché constitué de TOAB liées aux SWCNT (TOAB-SWCNT) est très soluble dans différents solvants organiques tels que le toluène et le THF. Dans ce travail, TOAB-SWCNT est resuspendu dans 25 mL de THF. En se basant sur le gain du poids, on a estimé que 10 mg de SWCNT sont encapsulés par 1 mg de TOAB. Il est évident que le sel quaternaire d'ammonium, TOAB, facilite la solubilisation de SWCNT en se liant à leur surface grâce aux interactions hydrophobiques de ses chaînes alkyles.¹²

3.5 Préparation des films semiconducteurs nanocristallins TiO_2 et SnO_2

3.5.1 Nettoyage des lamelles OTE

La qualité de l'interface des lamelles conductrices OTE (*Optically transparent electrode*) influence la performance des cellules photoélectrochimiques. Pour avoir une meilleure interface, on applique la procédure de lavage suivante : on plonge les lamelles dans l'éthanol environ 30 minutes pour se débarrasser de toute trace de poussière et de graisse. Les lamelles sont ensuite rincées avec l'éthanol puis séchées avec un courant d'azote.

3.5.2 Procédure de préparation

La préparation des films nanocristallins de TiO_2 à partir de la suspension colloïdale se fait généralement par déposition directe d'une quantité bien définie (0,1 mL) de la suspension colloïdale sur OTE à l'aide d'une seringue (Figure 3.4). Dans le cas des films de SnO_2 (OTE/ SnO_2), 0,5 mL de la suspension colloïdale est alors étalé sur une surface de 2 cm² à l'aide d'une seringue sur OTE et séché à l'air sur une plaque chauffante (~ 40 °C). Les volumes de ces solutions déposées correspondent aux volumes optimisés en fonction de l'efficacité de génération de photocourant. Les films sont, par la suite, séchés à

l'air ambiante et ensuite calcinés dans un four à une température de 400 °C pendant une heure. Cette simple approche de déposition des colloïdes sur une surface donnée et l'incubation encourue produit un film mince optiquement transparent et hautement poreux et qui reste robuste avec une excellente stabilité en milieux acide ou alcalin (pH 1-13). Cette stabilité est encore observée lors de plusieurs cycles de balayage électrochimique.

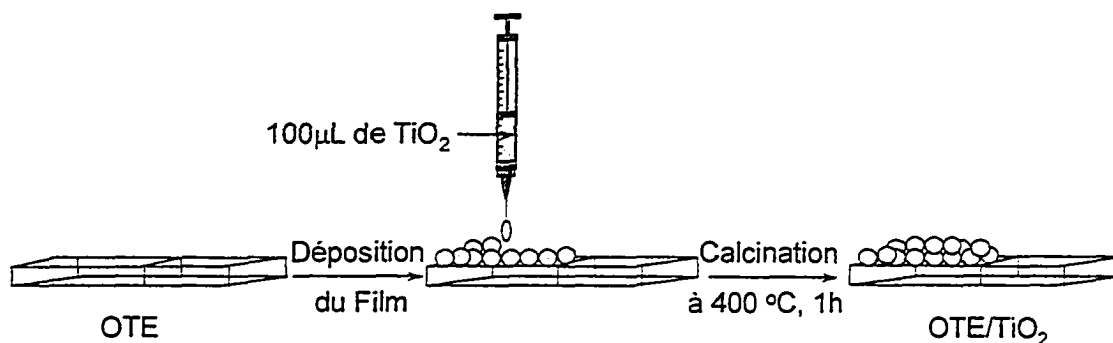


FIGURE 3.4: Déposition de TiO₂ colloïde sur OTE pour préparer les films OTE/ TiO₂.

Par exemple, l'épaisseur approximative (ϵ) des films du semiconducteur nanocristallin SnO₂ a été déterminée à partir de la densité du matériau SnO₂ et certains paramètres géométriques en utilisant l'expression suivante :

$$\epsilon = \frac{m}{d S} \quad (3.1)$$

où m est la masse du film déposée sur l'OTE (mesurée en grattant le film solide de la surface), d ($= 1,15$) est la densité du SnO₂ et S ($= 0,9 \times 2,3 \text{ cm}^2$) est la surface du film déposé. L'épaisseur des films qu'on a préparés varie entre 1 et 3 μm .

3.5.3 Modification de la surface des films semiconducteurs par des sensibilisateurs (colorants, fluorophores ou *nanocomposés*)

Les films semiconducteurs d'oxydes métalliques préparés à partir des suspensions colloïdales jouissent d'une grande affinité à interagir avec les colorants organiques, les couples rédox et les complexes moléculaires organométalliques. Cette grande affinité à interagir avec les colorants facilite la sensibilisation dans le visible des semiconducteurs à large bande-interdite avec des molécules organiques. Ainsi, la modification des semiconducteurs nanocristallins par les sensibilisateurs (par exemple: Chla, AuNP, etc.) se fait par deux techniques différentes selon les cas. La première technique est l'adsorption des molécules du sensibilisateur sur la surface des films semiconducteurs. Dans ce cas, les films nanocristallins poreux sont préalablement chauffés ($\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) puis immergés dans la solution de sensibilisateur pour une période de 8-12 heures. Les films ainsi modifiés sont rincés avec le même solvant utilisé pour la solubilisation du sensibilisateur afin d'enlever l'excès de ce dernier. La seconde technique de déposition du sensibilisateur est l'électrodéposition, et elle a été proposée par Tang et Albrecht.¹³ Brièvement, l'électrode OTE/ TiO_2 par exemple (connecter au terminal positif d'un générateur de potentiel) et une OTE sont immergées dans une petite cellule de verre contenant la solution du sensibilisateur (Figure 3.5). La distance entre les deux électrodes est maintenue à $\sim 6\text{ mm}$ et un voltage dc (50-200 V) est appliqué (20-120 secondes) pour initialiser le processus d'électrodéposition.¹⁴ En fin, le film est rincé pour enlever l'excès du sensibilisateur. Ces films semiconducteurs modifiés par les sensibilisateurs constituent les photoanodes (électrodes de travail) des cellules photoélectrochimiques.

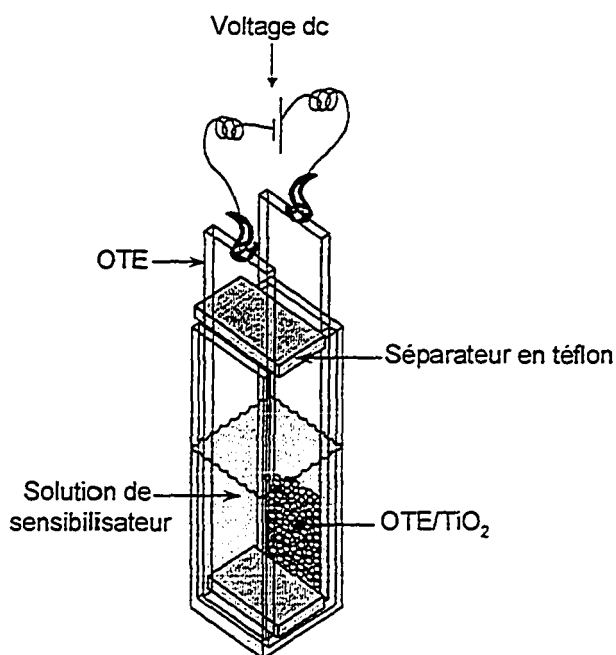


FIGURE 3.5: Montage expérimental de la technique d'électrodéposition

3.6 Mesures expérimentales

Deux types de mesures ont été réalisées le long de ce travail de recherche: des mesures en mode stationnaire et d'autres en mode transitoire. Dans le premier volet de cette section on discute principalement de la nature des études et mesures faites dans les deux modes. Dans le second volet, une liste des appareillages utilisés et l'énoncé des détails de certaines techniques de mesure importantes seront présentés.

3.6.1 Études en mode stationnaire

Les différentes mesures effectuées en mode stationnaire sur les différents échantillons étudiés sous forme de suspensions aussi bien que films, sont répertoriées ci-après :

3.6.1.1 Étude d'absorption et de fluorescence

Cette étude consiste à mesurer l'absorption ou la fluorescence des différents échantillons étudiés sous forme de suspensions (liquide) ou films (solide). Ces techniques peuvent nous renseigner, par exemple, sur l'interaction entre les semiconducteurs colloïdaux et les sensibilisateurs, ou bien sur l'interaction entre les constituants de l'échantillon étudié. Effectivement, toute formation d'agrégats ou de complexes de transfert de charges se traduira par l'apparition d'un nouveau pic, l'élargissement, le rétrécissement ou bien le déplacement de la bande principale d'absorption. De même, cette interaction affectera le spectre d'émission du fluorophore (molécule fluorescente). Ces mesures sont effectuées à l'aide des spectrophotomètres d'absorption et de fluorescence. Les spectres de fluorescence sont dans la plupart des cas corrigés par rapport au spectre de fluorescence du solvant de référence (ou du film de référence). Dans ces mesures, l'échantillon liquide est placé dans une cellule en quartz à simple compartiment de 0,2 à 1 cm d'épaisseur et de 1 cm de largeur, alors que les films sont placés dans une cellule en quartz tricompartimentale de 0,6 cm d'épaisseur et de 1 cm de largeur.

3.6.1.2 Étude spectroélectrochimique

On étudie ici les variations d'absorbance ou d'émission des systèmes étudiés en fonction des potentiels appliqués. On peut, par exemple, observer le comportement des électrons injectés dans la bande de conduction du semiconducteur en question (voir aussi les électrons piégés). Cette approche permet de déterminer, par exemple, le potentiel de la bande plate du semiconducteur (potentiel auquel aucun transfert d'électron n'est possible entre le semiconducteur et l'électrolyte, c'est-à-dire, le courant dans ce cas est nul) en faisant varier le pH de la solution. Dans ces mesures, l'échantillon est placé dans une cellule en quartz tricompartimentale (Figure 3.6) contenant trois électrodes (de travail, de référence et contre-électrode) qui sont reliées

directement au potentiostat (générateur de potentiels). Pour chaque potentiel appliqué, on laisse généralement un intervalle de temps suffisant (0,5 - 3 min) pour permettre aux électrons accumulés d'atteindre l'équilibre. Cette étude spectroélectrochimique peut aussi consister en une mesure de fluorescence en fonction du potentiel appliqué.

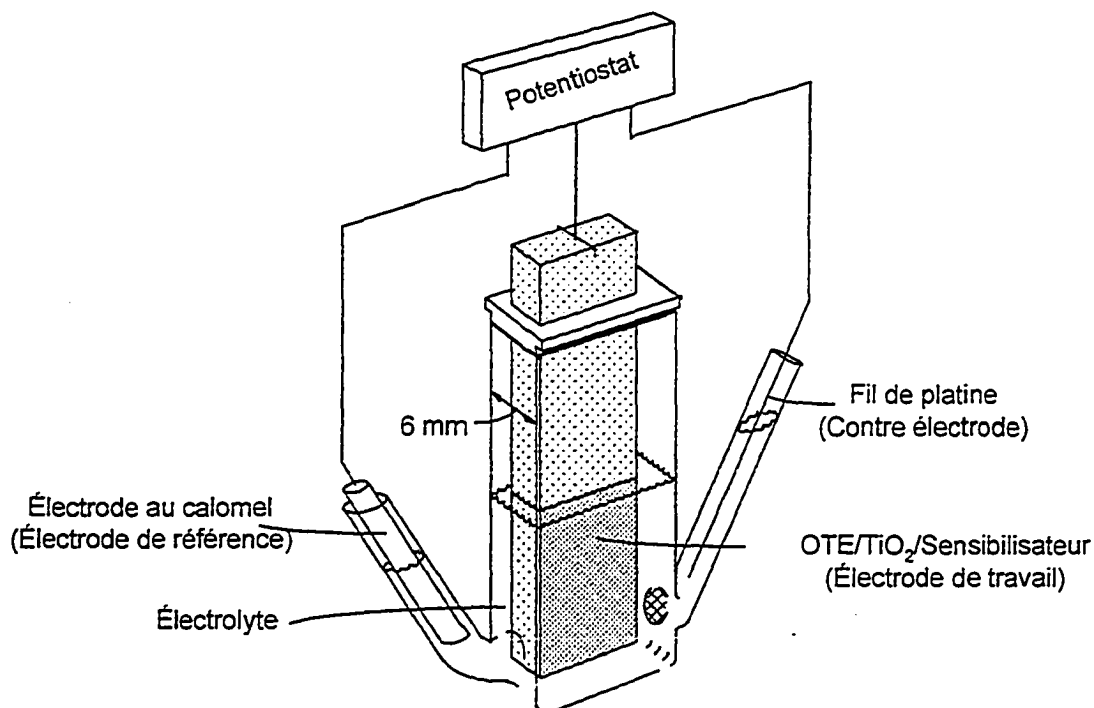


FIGURE 3.6: Montage expérimental pour les mesures spectroélectrochimiques.

Cette cellule tricompartimentale (2 ou 6 mm de largeur) est fabriquée au Radiation Laboratory de l'Université de Notre Dame (Notre Dame, Indiana, USA). L'électrode de travail est une électrode de carbone (pour les expériences en solution) ou l'électrode échantillon elle-même. Une électrode saturée en calomel ou de chlorure d'argent et un fil de platine joueront, respectivement, le rôle de l'électrode de référence et de contre-électrode. La cellule est adaptée aussi bien pour les mesures spectroélectrochimiques, nécessitant l'application d'un potentiel externe, que pour les mesures de l'absorption et de l'émission.

transitoires. La cellule est introduite dans un spectromètre, un fluorimètre ou dans le système de photolyse par éclairs laser, mais qui permet aussi l'application d'un potentiel externe.

3.6.1.3 Mesures photoélectrochimiques

La méthode stationnaire consiste à mesurer le photocourant (à court-circuit) et le photovoltage (à circuit-ouvert) des cellules photoélectrochimiques (CPE). Il est cependant difficile de déduire les constantes de vitesse pour le transfert de charges interfacial à partir de telles mesures. En effet, le photocourant est largement affecté par la recombinaison des porteurs de charges en volume et en surface. De plus, le photocourant total renferme des contributions de plusieurs processus, difficiles à discerner. Par contre, ces mesures nous permettent d'évaluer les performances des CPE et d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux sur leur efficacité.

Ainsi, l'électrode (OTE/TiO₂ ou bien OTE/TiO₂/Sensibilisateur) est placée dans la cellule tricompartimentale en présence d'un électrolyte et d'une contre électrode en platine pour récupérer le courant dans le circuit extérieur. La figure 3.7 présente un schéma global du montage expérimental utilisé pour effectuer les mesures photoélectrochimiques.¹⁵ Une source de lumière UV-visible, provenant d'une lampe xénon de 250 W, est utilisée soit pour la photolyse continue (à l'état stationnaire) d'un film ou d'une solution, ou soit pour l'excitation de la surface d'une électrode pour les mesures photoélectrochimiques. Dans ce dernier cas, un monochromateur "*Bausch and Lomb*" est introduit dans le parcours du faisceau d'excitation pour la sélection de la longueur d'onde d'excitation. Lors des mesures de photocourant dans le visible, on introduit sur le parcours du faisceau un filtre coupant les longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

La mesure la plus directe consiste à calculer l'efficacité de génération de charge appelée IPCE (*Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency*), qui représente le rapport entre nombre d'électrons photogénérés et le nombre de photons incidents à l'électrode, à partir de l'expression suivante :¹⁶

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{I_{\text{cc}} (\text{A/cm}^2)}{I_{\text{inc}} (\text{W/cm}^2)} \times \frac{1240}{\lambda (\text{nm})} \times 100 \quad (3.2)$$

où I_{cc} est le courant de court-circuit, I_{inc} est l'intensité de la lumière incidente et λ est la longueur d'onde d'excitation. Les courbes tracées à partir de l'équation 3.2 seront appelées spectres d'action (variations du photocourant en fonction des longueurs d'onde).

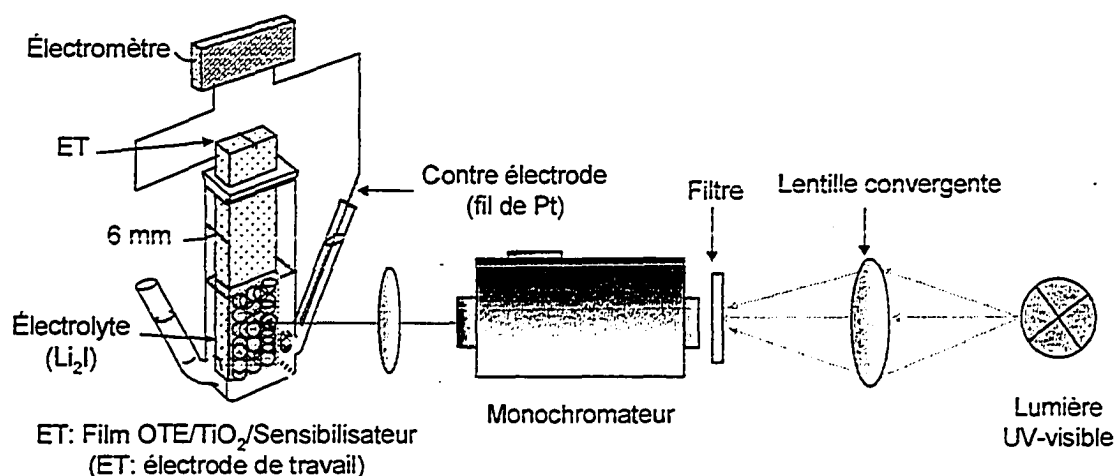


FIGURE 3.7: Montage expérimental pour les mesures photoélectrochimiques.

Les paramètres expérimentaux qui pourront être modifiés sont l'épaisseur des films, la nature de l'électrolyte et, aussi, l'effet du potentiel appliqué. Dans ce dernier cas, le niveau de Fermi dans le semiconducteur ou bien dans les nanoparticules métalliques d'or (AuNP) peut être contrôlé par le potentiel

appliqué. Les spectres d'action peuvent aussi être mesurés en fonction du potentiel appliqué.

3.6.2 Études en mode transitoire

La transparence des solutions colloïdales et des films semiconducteurs nanocristallins permet l'application de la technique de photolyse par éclairs laser. Une solution colloïdale ou un film semiconducteur nanocristallin modifiés par un sensibilisateur, dont les réactions photochimiques rapides (réaction de transfert des charges hétérogènes ou piégeage des charges, réactions photorédox, etc.) sont à étudier, est irradié par un éclair bref et intense provenant d'un laser à impulsions (ns ou fs). Les espèces réagissant ou se formant à la suite de l'étape primaire d'excitation sont observées par spectroscopie rapide. La mesure de la variation de l'absorption ou de l'émission de la lumière par l'échantillon en fonction du temps ou de la longueur d'onde, permet ainsi de déterminer en plus du temps de vie des espèces transitoires ainsi que des états excités singulet et triplet, les cinétiques de réaction impliquant les espèces transitoire, et dans une certaine mesure, l'identification de ces dernières.

Les résultats présentés dans ce travail concernent des études faites sur des échantillons liquides ainsi que sur des films dans le cas de nanotubes de carbone mono-paroi. Les différentes études et mesures effectuées sont :

3.6.2.1 Spectre général de l'absorption transitoire

Ce spectre nous permet d'observer les tous premiers évènements ayant lieu immédiatement après la formation de l'état excité de l'échantillon (par exemple sensibilisateur) seul en solution ou bien en présence d'autres composés (par exemple : AuNP, C₆₀, etc.).

3.6.2.2 Étude des cinétiques de transfert d'électrons

Les constantes de vitesse de transfert d'électrons (k_{et}) peuvent être calculées au moyen de deux techniques différentes: (i) en utilisant l'absorption transitoire (ΔA) au maximum de blanchiment du sensibilisateur responsable de l'injection de l'électron ou (ii) en utilisant l'émission transitoire par la détermination du temps de transfert d'électrons (τ_s). La procédure utilisant la photolyse par éclairs laser est décrite ci-après.

3.6.3 Mesures microscopiques

Nous avons utilisé deux types de microscopie, la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser principalement les films (solides) et la microscopie électronique à transmission (TEM) pour caractériser les échantillons liquides. La microscopie nous a permis de déterminer la taille et la forme des particules colloïdales ainsi que la morphologie et l'épaisseur des différents films.

3.7 Appareillage

Une partie non négligeable des résultats présentés dans ce travail, aussi bien pour les suspensions colloïdales transparentes que pour d'autres suspensions, a été obtenue par l'application de la technique de photolyse par éclairs laser.

3.7.1 Photolyse par éclairs laser dans le domaine de la nanoseconde (ns)

Les expériences de photolyse par éclairs lasers et les durées de vie d'émission ont été réalisées au Radiation Laboratory de l'Université de Notre Dame, Notre Dame, IN., États Unis. L'installation la plus couramment utilisée,

schématisée sur la figure 3.8, permet d'effectuer toutes les mesures de photolyse par éclairs laser (ns). Les impulsions lumineuses sont fournies par deux différents lasers, chacun opérant suivant le type d'expérience. Une cellule électro-optique, contrôlant le déclenchement, assure des impulsions dont la largeur à mi-hauteur ne dépasse pas 10 ns. Les différents lasers utilisés sont :

(i) Le laser à l'azote, N_2 (laser à gaz), (PRA-LN-1000), opérant à 337 nm et dont la largeur de l'impulsion est de 6 ns et de 2-4 mJ d'énergie,

(ii) Le laser au néodyme (laser à l'état solide), Nd-YAG (Quanta Ray DCR-1), opérant à 532 nm. Cette longueur d'onde d'excitation est obtenue par doublement, par des cristaux générateurs d'harmonique, de la fréquence fondamentale du laser à néodyme. Le laser au néodyme, dans l'une de ses formes, se compose d'ions Nd^{3+} en faible concentration dans un grenat à base d'yttrium-aluminium (YAG, précisément $Y_3Al_5O_{12}$) c'est pourquoi il est appelé laser Nd-YaG.¹⁷ La largeur et l'énergie de l'impulsion laser sont, respectivement, 6 ns et 10 mJ.

L'intensité des éclairs est contrôlée par l'ajustement de l'énergie dissipée dans les lampes à décharge assurant le pompage optique des lasers ou par interposition de filtres atténuateurs devant le faisceau : le signal laser est ainsi atténué en intensité à moins de 10 mJ/impulsion (dans notre cas 2 mJ/impulsion) et défocalisé afin de réduire le processus multiphotonique.

Le banc optique est constitué d'une lampe à arc au xénon à haute pression dont le faisceau, après avoir traversé un filtre, est focalisé dans la cellule en quartz de section carrée contenant l'échantillon pour être enfin concentré sur la fente d'entrée du monochromateur. L'intensité de la lumière d'analyse est mesurée par un tube photomultiplicateur rapide. Le signal analogique provenant du détecteur est alors amplifié et converti en données numériques par un système d'acquisition (Digitaliseur programmable Tektronix

7912 AD). Pour les expériences utilisant le laser à N_2 , un préamplificateur 7A29 accompagne le digitaliseur Tektronix 7912 AD pour pouvoir enregistrer la réponse la plus rapide possible. La constante de temps du photomultiplicateur et du digitaliseur est de 1,5 ns. Une expérience typique consiste en une réplique de séries de mesures de 3-6 essais/mesure. Le signal moyen digitalisé est transféré au microprocesseur LS-11, interfacé avec l'ordinateur VAX-780 qui contrôle les expériences et fournit, en faisant la moyenne des réponses transitoires, l'absorbance. Les données sont par la suite transférées au système de stockage PDP 11/55.^{18,19}

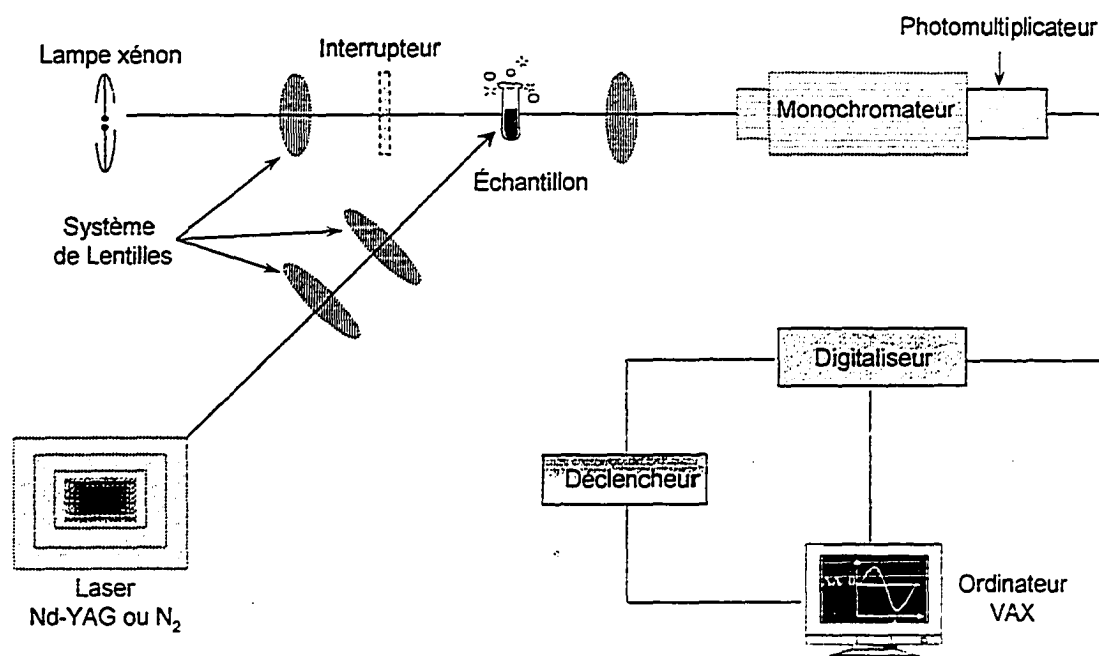


FIGURE 3.8: Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs laser (ns).

3.7.2 Photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde (fs)

Les expériences de photolyse par éclairs laser exigeant des résolutions temporelles meilleures que quelques nanosecondes ont été réalisées à l'aide d'une installation de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde (fs). Une brève description des opérations est donnée dans ce qui suit :

Les expériences de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde (fs) ont été réalisées à l'aide du système laser *Clark-MXR 2010* et d'un système de détection optique fourni par la compagnie *Ultrafast System (Helios)*. Les faisceaux d'excitation (pompe) et d'analyse (sonde) sont obtenus à partir de la fréquence fondamentale du système laser *Clark-MXR* (775 nm, 1 mJ/impulsion et la largeur à mi-hauteur (*fwhm*) = 150 fs) à une vitesse de répétition de 1 kHz. Un générateur de la seconde harmonique est introduit dans le parcours du faisceau laser permettant ainsi d'obtenir des impulsions d'excitation à 387 nm. 95 % de la fréquence fondamentale du laser (775 nm) est utilisée pour générer la seconde harmonique, alors que 5% de la fondamentale déviée est utilisée pour générer la sonde. Avant la génération de la sonde, l'impulsion laser est liée à un système de retardement qui fournit un intervalle de temps expérimental de 1,6 ns avec une résolution maximale de 7 fs. Le faisceau d'excitation est atténué à 5 μ J/impulsion, et focalisé sous forme d'un spot de 2mm de diamètre sur la cellule en quartz contenant l'échantillon là où il se joint à la sonde dans un angle fermé ($<10^\circ$).²⁰ La sonde, après avoir traversé la cellule de 2 mm contenant l'échantillon, est focalisée sur un câble de fibres optiques de 200 μ m de diamètre connecté à un spectrographe CCD (*Ocean Optics, S2000-UV-vis*) permettant ainsi l'enregistrement des spectres d'absorption transitoire (425-800 nm). Typiquement, en moyenne, 5000 impulsions d'excitation sont utilisées pour obtenir le spectre transitoire à une série de temps de retardement. Les spectres cinétiques enregistrés à des

longueurs d'onde appropriées sont assemblés à partir des données spectrales résolues avec le temps. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante (295 K).

Dans certains cas une cellule à flux est utilisée pour faire circuler la solution à travers la cellule d'échantillon. Plus de détails sur la spectroscopie dans le domaine de la femtoseconde se trouvent dans les références 20 et 21.

3.7.3 Mesure de la durée de vie d'émission

Les mesures de la durée de vie d'émission ont été effectuées à l'aide de la technique à comptage-photon-singulier. La source d'excitation est un laser à l'azote (*PTI GL-3300*) opérant à 337 nm (fréquence de répétition de 20 Hz) en mode déclenché et fournissant des impulsions de 900 ps de largeur à mi-hauteur et une énergie de 2 mJ/impulsion.

3.7.4 Microscopie

Pour les échantillons qui sont caractérisés par la microscopie à force atomique, les films sont préparés sur le substrat OTE (1cm²) et des mesures en mode *tapping* sont effectuées à l'aide du microscope *Nanoscope III (Digital Instruments)*. Les échantillons liquides caractérisés par la microscopie électronique à transmission sont préparés en déposant une goutte (~ 10 µL) de la solution sur une grille circulaire en cuivre (diamètre ~2 mm) recouverte d'un film très mince de carbone amorphe, puis asséchée pendant 30 minute à l'air. Les micrographes sont par la suite enregistrés à l'aide du microscope *Hitachi H600*.

3.7.5 Autres appareillages

(i) Un spectrophotomètre à rangée de diodes de type *Shimadzu UV-3101 PC* (ou *Cary 50*) sert pour l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible-

-proche infrarouge. Le diamètre de la fente est de 2 cm.

(ii) Un spectrophotomètre d'émission de type *SLM 8000* est utilisé pour l'enregistrement des spectres de fluorescence à l'état stationnaire.

(iii) Un potentiostat de *Princeton Applied Research* (modèle 173) et un programmeur universel (modèle 175) sont utilisés pour les mesures spectroélectrochimiques.

(iv) Un électromètre programmable de type *Keithley* (modèle 617) sert pour les mesures de photocourant et photovoltage.

3.8 Bibliographie

- (1) Nasr, C; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10047.
- (2) Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267.
- (3) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133.
- (4) Barazzouk, S.; Lee, H.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3616.
- (5) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439.
- (6) Barazzouk, S.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 7744.
- (7) Brust, M.; Walker, M.; Betheli, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *80*, 801.
- (8) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943
- (9) Iijima, S. ; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603.
- (10) Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605.
- (11) Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; LEE, R.; Fischer, J. E. *Nature* **1997**, *388*, 756.
- (12) Kamat, P. V.; George Thomas, K.; Barazzouk, S.; Girishkumar, G.; Vinodgopal, K.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10757.
- (13) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1974**, *25*, 53.
- (14) Chandrasekharan, N.; Kamat, P. V. *Nano Letters* **2001**, *1*, 67.
- (15) Barazzouk, S. *Mémoire de maîtrise*, Université du Québec à Trois-Rivières, **2000**, p. 34.
- (16) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1630.
- (17) Atkins, P. W. "Chimie Physique", De Boeck Université, Paris, France, 6^{ème} ed., page 512, 2000.

- (18) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2330.
- (19) Ebbesen, T. W. *Rev. Sci. Instrum.*, **1988**, 59, 1307.
- (20) Shank, C. V.; Greene, B. I. *J. Chem. Phys.* **1983**, 87, 732.
- (21) Axt, V. M.; Kuhn, T. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, 67, 433.

CHAPITRE 4

Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll *a* and Gold Nanoparticles

publié dans la revue

The Journal of Physical Chemistry B
2005, 109 (2), 716-723

Soumis le 5 Août 2004

Accepté le 28 Septembre 2004

**Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll *a* and Gold
Nanoparticles**

by

Saïd Barazzouk,[‡] Prashant V. Kamat[†] and Surat Hotchandani^{‡*}

[‡]Groupe de Recherche en Biologie Végétale, Université du Québec à Trois-
Rivières, Trois-Rivières, Qc, G9A 5H7. Canada

and

[†]Notre Dame Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, IN-
46556. USA

*To whom correspondence should be addressed. e-mail: hotchand@uqtr.ca

4.1 Résumé

Nous avons étudié les interactions entre les états excités de la chlorophylle-a (Chla) et les nanoparticules d'or. L'intensité d'émission de Chla est atténuée par les nanoparticules d'or. Le processus dominant de cette atténuation a été attribué au processus de transfert d'électron photoinduit à partir de Chla excitée vers les nanoparticules d'or. Pourtant, due à un chevauchement entre le spectre de fluorescence de Chla et le spectre d'absorption des nanoparticules d'or, la participation du processus de transfert d'énergie dans le processus d'atténuation ne peut être écartée. Le mécanisme de transfert d'électron photoinduit est supporté par la modulation électrochimique de la fluorescence de Chla. En absence de potentiel appliqué, la Chla déposée sur un film d'or, comme résultat de transfert d'électrons, montre une très faible fluorescence. Cependant, lors de chargement du film d'or par un potentiel négatif externe, une augmentation de l'intensité de fluorescence est observée. Chargées négativement, les nanoparticules d'or créent une sorte de barrière d'énergie et éliminent le processus de transfert d'électrons à partir de Chla excitée vers les nanoparticules d'or. Ceci a pour résultat l'augmentation du processus radiatif.

Les expériences de la photolyse par éclairs laser dans le domaine de la nanoseconde faites sur la solution de Chla en présence des nanoparticules d'or et des fullerènes (C_{60}) ont démontré que les nanoparticules d'or, en plus de leur capacité d'accepter les électrons, peuvent aussi faciliter le passage ou le transport des électrons vers un autre accepteur. En tenant compte de ces propriétés intéressantes des nanoparticules d'or, nous avons construit une cellule photoélectrochimique à base de Chla et des nanoparticules d'or. La performance supérieure de cette cellule comparée à celle construite en absence des nanoparticules d'or est due au rôle bénéfique des nanoparticules d'or dans l'acceptation et le transport d'électrons photogénérés dans Chla vers l'électrode

collectrice conduisant ainsi à une augmentation de l'efficacité de séparation des charges.

4.2 Abstract

Excited-state interactions between chlorophyll *a* (Chla) and gold nanoparticles have been studied. The emission intensity of Chla is quenched by gold nanoparticles. The dominant process for this quenching has been attributed to the process of photoinduced electron transfer from excited Chla to gold nanoparticles, although due to a small overlap between fluorescence of Chla and absorption of gold nanoparticles, the energy-transfer process can not be ruled out. Photoinduced electron-transfer mechanism is supported by the electrochemical modulation of fluorescence of Chla. In absence of an applied bias, Chla cast on gold film, as a result of electron transfer, exhibits a very weak fluorescence. However, upon negatively charging the gold nanocore by external bias, an increase in fluorescence intensity is observed. The negatively charged gold nanoparticles create a barrier and suppress the electron-transfer process from excited Chla to gold nanoparticles, resulting in an increase in radiative process.

Nanosecond laser flash experiments of Chla in presence of gold nanoparticles and fullerene (C_{60}) have demonstrated that Au nanoparticles, besides accepting electrons, can also mediate or shuttle electrons to another acceptor. Taking advantage of these properties of gold nanoparticles, a photoelectrochemical cell based on Chla and gold nanoparticles is constructed. A superior performance of this cell compared to that without the gold film is due to the beneficial role of gold nanoparticles in accepting and shuttling the photogenerated electrons in Chla to the collecting electrode, leading to an enhancement in charge separation efficiency.

4.3 Introduction

The central issue in photosynthesis is the process of light-induced charge separation whereby light energy is converted into chemical energy by green plants. The principal pigment in this transduction of energy is chlorophyll *a* (Chl*a*). The essential roles of Chl*a* are to capture solar energy, transfer the excitation energy to special locations, the reaction centers, and bring about the charge separation for the subsequent electron-transfer processes.¹⁻⁵ The photochemical and photophysical properties of Chl*a* have, thus, been widely investigated in various laboratories around the world.⁶⁻¹⁴

Of particular interest has been the study of donor-acceptor systems containing Chl*a* that can mimic the photoinduced electron-transfer process of natural photosynthesis. In this regard, Chl*a*-quinones, as donor-acceptor systems, have been widely studied as simple photosynthetic models.¹⁵⁻²³ A reduced fluorescence quantum yield or lifetime, or a decreased triplet quantum yield of the donor suggests that the electron transfer occurs from excited donor. Further, the detection of cation radical of the donor and anion radical of the acceptor provides an additional proof of the electron-transfer process.

The ability of Chl*a* to donate electrons from its singlet and triplet state to different quinones has been clearly demonstrated by various authors using fluorescence,^{15a,e;20-23} laser photolysis^{15b-d;16a-d;19} and electron spin resonance techniques.^{16a,d,e;17,18} A few years ago photoinduced electron transfer between Chl*a* and fullerenes (known for being good electron acceptors), using nanosecond laser photolysis, was reported by El-Khouly *et al.*²⁴ While the cation radical of Chl*a*, because of its overlapping absorption with Chl*a* triplet, was not detected, the authors did observe the anion radical of fullerene.

Recently, gold nanoparticles have been drawing a lot of attention due to their unique optical and electronic properties.²⁵⁻⁴² Electrochemical studies have

demonstrated the electron-storing properties of gold nanoparticles and their ability to act as an electric relay on a nanotemplate structure.^{25a,b;26,27} Further, photochemical and spectroelectrochemical experiments have shown that gold nanoparticles capped with organic molecules exhibit unusual redox activity by readily accepting electrons from a suitable donor.^{28a,b;37} Several examples of excited-state quenching by metal nanoparticles have also been reported.³⁸⁻⁴¹ Murray and co-workers have reported quenching of fluorescein and dansyl fluorophores attached to monolayer-protected gold clusters.^{25c,g} The fluorescence of lissamine dye molecules attached to gold nanoparticles is strongly quenched⁴¹ and so is the fluorescence of conjugated polymers in presence of gold nanoparticles.⁴² Fluorescence quenching in fluorophores bound to gold nanoparticles, as a result of electron transfer from excited fluorophore to gold nanoparticles, has been recently reported by us.^{28a,b}

In the present work, effort has been made to probe the excited-state interactions between Chla and gold nanoparticles. The objective of the study was to see if photoinduced electron transfer occurred between Chla and gold nanoparticles. Fluorescence, electrochemical modulation of fluorescence, and nanosecond laser photolysis studies of Chla in the presence of gold nanoparticles have been carried out to better understand the process of electron transfer from excited Chla to Au nanoparticles. In addition, laser photolysis of Chla in the presence of Au nanoparticles and an extra electron acceptor such as C₆₀ was also performed. It is seen that Au nanoparticles can also mediate or shuttle electrons from excited Chla to C₆₀. Finally, we have constructed a photoelectrochemical cell using Chla film cast on a nanostructured gold electrode. A superior photoelectrochemical response of Chla cast on a nanostructured gold electrode compared to that without the gold film demonstrates the beneficial role of gold nanoparticles in promoting charge separation due to their electron accepting and shuttling capability.

4.4 Experimental section

4.4.1 Materials and Methods

Chla, hydrogen tetrachloroaurate trihydrate, Ti(IV) isopropoxide, lithium perchlorate, lithium iodide, iodine, isooctane, and toluene, of the purest quality available, were purchased from Aldrich Chemical Co. and were used as received. Optically transparent electrodes (OTE) were cut from an indium tin oxide coated glass plate (1.3 mm thick, $20 \Omega/\square$) obtained from Pilkington Glass Co., Toledo, OH. TiO_2 colloidal solution was prepared as reported earlier.⁴³

4.4.2 Synthesis of Au Nanoparticles

The procedure for preparing underivatized colloidal gold nanoparticles in an organic medium is a modified version^{28f} of that proposed by Brust *et al.*^{29a} without the addition of thiol. Briefly, Au nanoparticles were prepared using a biphasic reduction procedure. A 30 mM solution of HAuCl_4 was transferred from aqueous phase into toluene by complexing with a phase-transfer catalyst, tetraoctylammonium bromide (TOAB, 0.1 M). The metal ions in toluene were reduced by the addition of NaBH_4 (0.4 M) solution dropwise. The Au colloidal suspension was dried with Na_2SO_4 . The final concentration of Au nanoparticles as estimated on the basis of atomic concentration was 13 mM.^{28h} The TEM micrographs of these Au nanoparticles revealed an average particle diameter of 8 nm.

4.4.3 Preparation of OTE/ TiO_2 , OTE/Au and OTE/ TiO_2 /Au electrodes

A small aliquot (0.10 mL) of TiO_2 colloidal suspension was applied to the conducting surface of $0.8 \times 2 \text{ cm}^2$ of OTE and was dried in air. The TiO_2 colloid-coated OTE was then annealed for 1 h at 673 K. This electrode will be referred to as OTE/ TiO_2 . For preparation of OTE/Au and OTE/ TiO_2 /Au electrodes,

nanostructured gold film was electrodeposited, respectively, on OTE and OTE/TiO₂ electrodes as described earlier.^{28e}

4.4.4 Modification of the electrodes with Chla

(i) For spectroelectrochemical (electrochemical modulation of fluorescence) measurements: Since direct adsorption of Chla on OTE or OTE/Au surface was quite weak, the technique of electrodeposition as described by Tang and Albrecht^{11a} was employed to deposit Chla on these electrodes.

(ii) For photoelectrochemical measurements: The electrodes OTE/TiO₂ and OTE/TiO₂/Au were modified with Chla by dipping them directly in isooctane solution of Chla, $\sim 10^{-5}$ M, for a period of 10-12 h. The electrodes were then thoroughly washed with isooctane and used in photoelectrochemical measurements. The green coloration of the electrodes confirmed the adsorption of Chla. It should be mentioned that OTE/TiO₂ electrode showed a deeper green coloration than OTE/TiO₂/Au electrode, indicating a stronger adsorption of Chla on TiO₂ nanoparticles than on Au nanoparticles.

Chla modified electrodes will be denoted, hereafter, as OTE/Chla, OTE/Au/Chla, OTE/TiO₂/Chla, and OTE/TiO₂/Au/Chla.

4.4.5 Absorption and fluorescence measurements

Absorption spectra were recorded with a Cary 50 spectrophotometer. The emission spectra of the solutions and the films were recorded with a SLM S-8000 photocounting spectrophotometer. Fluorescence from films was monitored in a front-face geometry.

4.4.6 Spectroelectrochemical and photoelectrochemical measurements

The measurements were carried out in a thin layer cell consisting of a 5-mm path length quartz cuvette with two sidearms attached for inserting reference (SCE) and counter (Pt gauze) electrodes. The description of the cell can be found elsewhere.⁴⁴ The design of the cell is such that it can be inserted into the sample compartment of an emission spectrophotometer (SLM S-8000) and carry out the measurements under the influence of an applied bias. A Princeton Applied Research (PAR) model 173 potentiostat and model 175 Universal Programmer were used in biasing the electrodes.

Photocurrent and photovoltage were measured with Keithley, Model 617, programmable electrometer. A collimated light beam from a 250 W xenon lamp was used as the light source. A Baush and Lomb high-intensity grating monochromator was introduced into the path of the excitation beam for selecting the excitation wavelengths. The active area of the electrode was 1 cm² and was illuminated through the back OTE face.

4.4.7 Nanosecond laser flash photolysis

Nanosecond laser flash photolysis experiments were performed using a 532-nm (second harmonic) laser pulse (~6 ns pulse width) from a Quanta Ray model CDR-1 Nd:YAG laser system for excitation. The laser output was suitably attenuated to about 2 mJ/pulse and defocused to minimize the multiphoton process. The experiments were performed in a rectangular quartz cell of 6-mm path length with a right angle configuration between the direction of laser excitation and analyzing light.⁴⁵ The photomultiplier output was digitized with a Tektronix 7912 AD programmable digitizer. The solutions were deaerated by purging with nitrogen gas. A typical experiment consisted of a series of two to three replicate shots/single measurement. The average signal was processed with a LeCroy digitizer.

4.5 Results and discussions

4.5.1 Absorption characteristics

Figure 4.1 presents the absorption spectra of Chla, gold nanoparticles, and C₆₀ in toluene. The principal absorption peaks of chlorophyll (spectrum a) in the red at 665 nm, Q-band, and at 433 nm in the blue, Soret band, are in agreement with those reported in the literature,⁴⁶ and Chla is present in monomeric form. The 530-nm absorption band (spectrum b) is characteristic of the surface plasmon band of gold nanoparticles. C₆₀ has a weak absorption in the visible region at 404 nm and a strong one in the UV around 329 nm (spectrum c).

4.5.2 Fluorescence quenching of Chla by gold nanoparticles

In Figure 4.2 are displayed the fluorescence spectra of Chla in toluene in presence of varying concentration of gold nanoparticles. The fluorescence of Chla in toluene exhibits a maximum at ~ 675 nm (spectrum a), which is characteristic of emission from monomeric Chla in nonpolar solvent. Upon addition of gold nanoparticles, one observes a progressive quenching of the fluorescence of Chla with increasing amounts of Au nanoparticles. The samples were prepared by injecting microliter quantities of Au nanoparticles (13 mM) into 3 mL of Chla solution (5.25 μ M) in toluene.

The quenching follows the Stern-Volmer relation $I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$, where I_0 and I are the emission intensities of Chla in absence and presence of quencher Q (gold nanoparticles), respectively, K_{SV} is the Stern-Volmer quenching constant, and $[Q]$ is the concentration of the quencher. The plot is linear in the concentration range of 300 μ M of gold nanoparticles. Higher concentrations (> 300 μ M) of Au nanoparticles due to their appreciable absorbance of 433-nm excitation wavelength were avoided. From the slope of the plot, a value of $\sim 10^4$ is obtained for K_{SV} . It should be noted that similar results for the quenching of

Chla by Au nanoparticles were also obtained by using excitation wavelength of 655 nm.

The quenching can be both static and dynamic. The former involves the formation of a non-fluorescent complex between the fluorophore and quencher in their ground states, whereas the latter requires diffusive encounters between fluorophore and quencher during the lifetime of the excited state of the fluorophore. In both cases, Stern-Volmer plots (I_0/I vs $[Q]$) are linear. In the case of static quenching, the quenching constant K_{SV} is the association constant,⁴⁷ while in the dynamic quenching, K_{SV} represents the product of bimolecular quenching rate constant, k_q , and fluorescence lifetime, τ_0 , of the fluorophore in the absence of quencher, that is, $K_{SV} = \tau_0 k_q$. In solution, where both fluorophore and quencher can move freely, the value of k_q approaches that of a diffusion-controlled rate constant k_d , ($k_d = 8RT/3000\eta$ for a bimolecular process, where R is the gas constant, T is the temperature, and η is the viscosity of the solvent). k_d , depending upon the viscosity of solvent, has a value in the range of 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Assuming that the deactivation of the excited Chla occurs by collisions with the quencher in fluid solution (dynamic quenching), the value of k_q ($= K_{SV}/\tau_0$), taking fluorescence lifetime of Chla in absence of gold nanoparticles as 5.6 ns (determined experimentally from the decay-time profile of the emission of Chla) in to account, is calculated to be $1.37 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. This value is much higher than the diffusion controlled rate constant, k_d , which is $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ with toluene as a solvent in the present case ($\eta_{\text{toluene}} = 1.07 \text{ cP}$ at 25°C). Thus, a three orders of magnitude larger value of k_q than k_d , coupled with a small decrease in fluorescence lifetime of Chla from 5.6 ns (in absence of gold nanoparticles) to 3.9 ns in presence of gold nanoparticles ($300 \mu\text{M}$), and the changes (5-10 nm red shift) observed in the absorption spectrum of Chla in presence of gold nanoparticles (Fig. 4.3) suggest that static quenching plays a major role in the quenching of the fluorescence of Chla by gold nanoparticles. The value of 10^4

for K_{SV} , thus, represents the association constant between Chla and gold nanoparticles in the present case.

How Chla and gold nanoparticles are associated is not clear to us at present; however, gold nanoparticles, being negatively charged because of the strong reducing agent NaBH_4 used in their preparation,⁴⁸ could bind to Chla at central magnesium atom which is coordinatively unsaturated.^{10e,f} Zero-field ODMR (optical detection of magnetic resonance) experiments have been quite helpful in elucidating the ligation state of the central magnesium atom of Chla. The zero-field splitting parameters of the triplet state of Chla determined by fluorescence detected ODMR of Chla at 2 K have clearly shown that nucleophilic agents such as H_2O and pyridine, possessing lone pair of electrons, easily bind to magnesium atom and yield mono- and bi-ligated species of Chla.⁴⁹⁻⁵⁰ It is thus highly likely that negatively charged gold nanoparticles are bound to the magnesium metal center of Chla. Consequently, static quenching will play a major role in the quenching of Chla fluorescence by gold nanoparticles, explaining the high value of K_{SV} . Enormously high values of K_{SV} for the fluorescence quenching of cationic conjugated polymers by gold nanoparticles have also been attributed, in part, to the static quenching by Heeger and co-workers.⁴²

In general, there are several important molecular processes whereby a quencher can deactivate an excited fluorophore. Important ones are those of the electron transfer and energy transfer. Various examples in the literature in which the excited state quenching has been attributed to energy transfer to gold nanoparticles have been reported.^{25c,g;38,39} However, since metals in nanoparticle dimensions are more electronegative than the bulk material, they can also participate in electron-transfer process. Electrochemical studies have shown that gold nanoparticles can accept and store electrons.^{25a,b;37a} Our recent study has shown the possibility of achieving a photoinduced electron transfer from excited pyrene to gold in colloidal suspension of pyrenethiol-functionalized

gold nanoparticles.^{28a,b} Thus, it is very likely that electron transfer is the dominant process in the emission quenching of Chla by gold nanoparticles where excited Chla donates electron to gold nanoparticles. This is based on the fact that the difference between the oxidation potential of Chla* (~ -1.1 V vs NHE)⁵¹ and the Fermi level of Au ($\sim +0.5$ V vs NHE) provides the necessary driving force for such a charge transfer process. A large value of association constant (10^4 M⁻¹), indicating a strong binding between Chla and gold nanoparticles, also provides favorable conditions for the heterogeneous charge-transfer process at Chla-Au nanoparticles interface.

If indeed gold nanoparticles act as electron acceptors, it should be possible to modulate the electron-transfer quenching of excited fluorophore by charging the gold nanoparticles at an electrode surface by an electrochemical bias and, effectively, observe an enhancement in fluorescence of the fluorophore upon negatively charging the Au nanoparticles.

4.5.3 Electrochemical Modulation of Chla emission

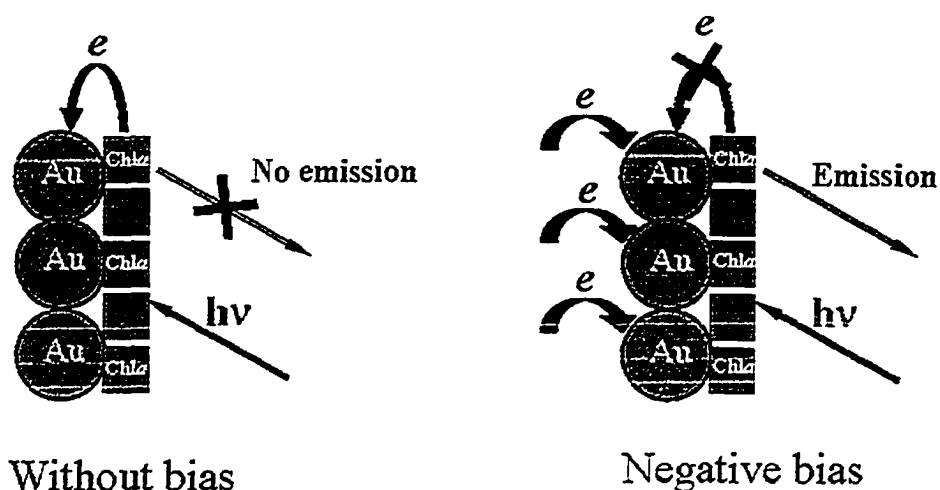
In order to investigate the influence of charging the gold nanocore on the Chla fluorescence, the fluorophore (Chla) was deposited on a nanostructured gold electrode, OTE/Au, by electrodeposition technique.^{11a} This electrodeposition method was necessary as the direct adsorption of Chla on OTE or OTE/Au electrodes was very weak. Electrodeposited Chla has absorption and fluorescence maxima in the red at ~ 740 and $750\text{--}760$ nm, respectively.^{8f,11a} The electrode OTE/Au/Chla was installed in a thin layer cell and placed in the compartment of the fluorimeter. An electrochemical bias was applied to the electrode and fluorescence (in a front-face configuration) was recorded. Figure 4.4 shows the emission spectra of Chla deposited on gold film (OTE/Au/Chla) under different applied negative potentials. As a reference, fluorescence of Chla deposited on plain OTE is also shown (spectrum g); one can see quite a strong fluorescence of Chla with a maximum at ~ 750 nm. As far

as the fluorescence of Chla deposited on nanostructured gold electrode, OTE/Au, is concerned it is almost totally quenched (spectrum a). The quenching is the result of an additional pathway of electron transfer for the decay of Chla* on gold film besides the already existing radiative and nonradiative deactivation modes. That the quenching is indeed due to the electron-transfer process is evident from the modulation of the fluorescence by the electrochemical bias (spectra b-f).

Application of a positive bias to the electrode neither restores nor further quenches the fluorescence. However, biasing the electrode to negative potentials, an increase in fluorescence intensity is observed (spectra b-f). It is important to note that the overall shape of the emission band essentially remains the same. This suggests that the photoactive fluorescing species that contributes to the emission remains unperturbed. As we bias the electrode to negative potentials, the gold particles become negatively charged and repel the electrons from excited Chla. This suppresses the electron-transfer process from excited Chla to gold nanoparticles, which, in turn, leads to an increase in radiative charge recombination, resulting in an enhancement of the fluorescence. At potentials around -100 mV, electron transfer from Chla* to gold seems to be completely suppressed, and we achieve a saturation in emission increase (spectrum f). More than 90% of the quenched emission is restored. The quenching was again observed by reversing the potential to the lower values of negative biases. This discharges the gold nanocore and reactivates the process of electron-transfer from excited Chla to gold nanoparticles. The reversibility of fluorescence quenching/restoration with applied bias during an electrochemical scan is shown in the inset of Figure 4.4. The scan rate of potential was kept at its minimum value of 1 mV/s so that the charges have enough time to equilibrate and respond to applied potentials.

Scheme 4.1 illustrates the influence of the charging of gold nanocore with negative electrochemical bias on electron-transfer and fluorescence behavior of

Chla deposited on a nanostructured gold film. Similar observations have also been made with pyrenethiol deposited on a gold film.^{28b}



SCHEME 4.1: Electron transfer dynamics and fluorescence of Chla bound to Au nanoparticles before and after charging of gold nanoparticles

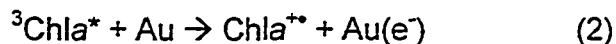
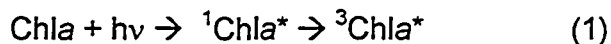
Biased the OTE/Au/Chla electrode to negative potentials did not cause any deterioration or desorption of Chla. This was verified by checking the emission of the electrolyte solution after removing the electrode from the cell; effectively no emission was detected. Further, the absorption spectrum of the electrode recorded after these spectroelectrochemical experiments also did not indicate any deterioration of the film. It should further be pointed out that applying negative biases to Chla deposited on plain OTE without the gold film, that is, the OTE/Chla electrode, had no effect on the fluorescence of Chla. These results confirm that an externally applied electrochemical bias modulates the electron-transfer dynamics between Chla* and gold nanoparticles, and that the quenching in fluorescence of Chla is due to the electron transfer from excited Chla to gold nanoparticles. However, because of a small overlap between the fluorescence of Chla and absorption of gold nanoparticles (Figure 4.5), energy transfer via both short-range Dexter and long-range Förster

mechanisms cannot be ruled out. The role of long-range energy-transfer process was also invoked by Heeger and co-workers in the fluorescence quenching of cationic polymers by gold nanoparticles.⁴²

4.5.4 Laser photolysis experiments

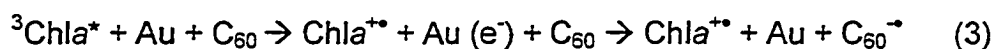
To further probe the involvement of gold nanoparticles in electron-transfer process, we have carried out nanosecond laser photolysis study. The transient absorption spectra recorded after 7 μs following 532-nm laser excitation (pulse width of ~ 6 ns) of the deoxygenated Chla alone and in the presence of Au nanoparticles or/and C_{60} in toluene are shown in figure 4.6. Using 532-nm laser light, we are predominantly exciting Chla (14 μM) since its absorption is much higher than that of Au nanoparticles (28 μM) and C_{60} (1.38 μM) at this wavelength (Figure 4.1). The transient absorption of Chla alone shows a band characteristic of its excited triplet around 460 nm and two absorption bleaching bands assigned to its ground state at 443 and 665 nm (spectrum a, Figure 4.6A). The lifetime of $^3\text{Chla}^*$ evaluated from the decay-time profile monitored at 460 was 65 μs , which is in agreement with the value reported previously.^{52,53} In their recent work, El-Khouly *et al.*²⁴ reported a lifetime of 35 μs for $^3\text{Chla}^*$ in benzonitrile. This decrease in the lifetime value is possibly due to the high concentration of Chla used by this group (100 μM) leading probably to a triplet-triplet annihilation process, and is also due to a different (polar) solvent used.

The transient absorption spectrum of Chla and Au nanoparticles (spectrum b, Figure 4.6A) shows almost the same transient spectral features as that of Chla alone but the lifetime of $^3\text{Chla}^*$ in this case decreased to 49 μs , and an increase in absorbance (ΔA) between 450 and 600 nm was also observed. This decrease in lifetime is indicative of an electron-transfer process from $^3\text{Chla}^*$ to adjacent Au nanoparticles, supposedly leading to the formation of Chla cation radical (eq 2) with a characteristic absorption in 450-600 nm region.



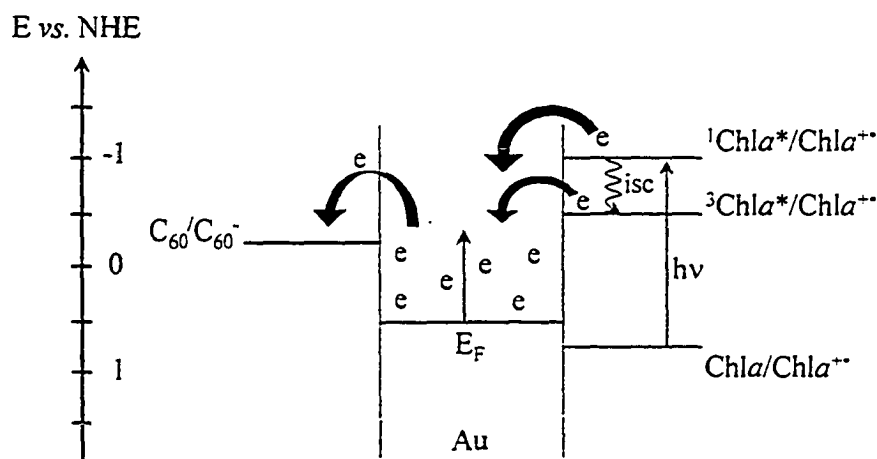
Unfortunately, like many other research groups, we have failed to resolve the transient absorption band of $\text{Chla}^{\bullet+}$ in the visible region which lies in the same region where ${}^3\text{Chla}^*$ absorbs strongly. However, the observed increase in ΔA between 450 and 600 nm is an indirect evidence of the presence of $\text{Chla}^{\bullet+}$. We, next, conducted the same photolysis experiment of Chla but in the presence of a well-known electron acceptor C_{60} ($1.38 \mu\text{M}$). However, we got the same result (spectrum a, Figure 4.6B) as that for Chla and Au nanoparticles: neither Chla cation radical, because of its overlapping absorption with ${}^3\text{Chla}^*$, nor C_{60} anion radical (products of electron transfer between ${}^3\text{Chla}^*$ and C_{60}) was observed. While anion radical of C_{60} absorbing at 1070 nm has recently been reported by El-Khouly *et al.* in their experiments with Chl/ C_{60} system (with C_{60} concentration of 0.1 mM),²⁴ we, however, because of the lower concentration of C_{60} ($1.38 \mu\text{M}$) used in our experiments, could not detect the anion radical of C_{60} , although a decrease in the lifetime of ${}^3\text{Chla}^*$ was observed ($40 \mu\text{s}$). The absence of the C_{60} anion radical is probably due to its quick recombination reaction with Chla cation radical.

The photolysis of Chla was again carried out but this time in the presence of both Au nanoparticles and C_{60} . The transient absorption spectrum (spectrum b, Figure 4.6B) shows, in addition to the spectral features of ${}^3\text{Chla}^*$, a new transient absorption band at 1070 nm which is characteristic of C_{60} anion radical. The appearance of the anion radical of C_{60} in this case is mainly due to the role of Au nanoparticles in accepting and shuttling the electrons from the excited Chla to C_{60} . In other words, the formation of $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ is via an electron-transfer process from Chla^* to C_{60} assisted by Au nanoparticles acting as electron mediators as shown in eq 3, since Chla and C_{60} alone did not show any anion radical of C_{60} .



Scheme 4.2 further illustrates this process of electron transfer mediated by Au nanoparticles. Excited Chla, being at a higher energy level (${}^1\text{Chla}^* \sim -1.1$ V and ${}^3\text{Chla}^* \sim -0.65$ vs NHE),⁵¹ transfers electrons to the gold nanoparticles. The electron accumulation in gold nanoparticles raises the Fermi level of Au to more negative potentials until it reaches the energy level of C_{60} leading to a quick transfer of electrons to C_{60} which continues until an equilibrium is established between Au and $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^{\cdot-}$ redox couple. The ability of gold nanoparticles in storing and shuttling of electrons has been described by charging effects^{25a,b} and Fermi-level equilibration in semiconductor-gold nanostructures.^{28f-h,37a} The electron accepting and shuttling character of gold nanoparticles has also been recently demonstrated by Kamat and co-workers^{28f,h} in their work with TiO_2 -Au- C_{60} system, where Au accepts electrons from illuminated TiO_2 and delivers them to C_{60} .

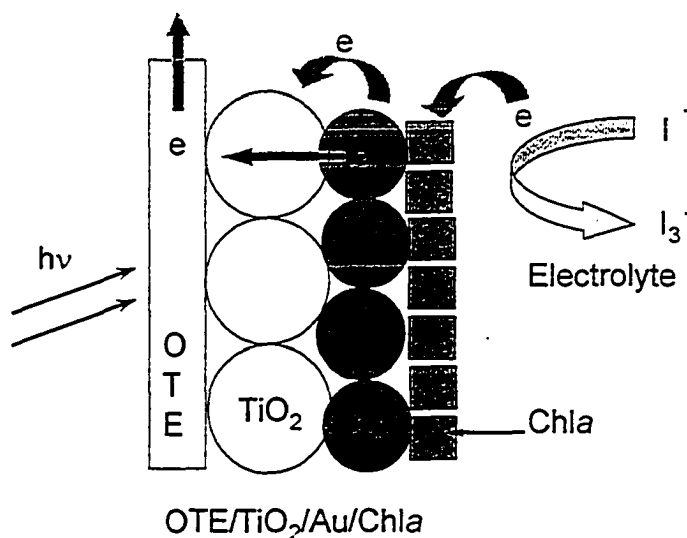
The inset of Figure 4.6B shows the decay of the ${}^3\text{Chla}^*$ transient absorption at 460 nm and the growth of $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ absorption at 1070 nm in Chla-Au- C_{60} system with a similar first-order kinetics with lifetimes of 37 and 42 μs respectively. This confirms the interaction between ${}^3\text{Chla}^*$ and C_{60} via Au.



SCHEME 4.2: Electron transfer between Chla*, Au nanoparticles, and C_{60}

4.5.5 Photocurrent generation efficiency

The ability of gold nanoparticles to accept and shuttle electrons from excited fluorophores suggests that it is possible to obtain a better charge separation in gold nanocore-fluorophore assemblies and employ them to improve the energy conversion efficiencies of photoelectrochemical solar cells. We have thus constructed a photoelectrochemical cell using an Au modified Chla film as a photoanode. Figure 4.7A shows the incident photon-to-charge carrier generation efficiency (IPCE) of Chla film cast on TiO_2 and TiO_2/Au nanostructured electrodes. A nearly 4 times higher IPCE at 440 nm can be easily noticed in the system with the gold film, that is, $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Chla}$, (spectrum b), than that without the gold film (spectrum a). The qualitative matching of the action spectra with absorption spectrum of Chla (spectrum c) suggests that photocurrent generation originates in the excitation of Chla. Blank experiments conducted with OTE/TiO_2 and $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Au}$ electrodes did not produce detectable photocurrent in the visible region. The mechanism of photocurrent generation in an $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Chla}$ electrode is depicted in Scheme 4.3; the use of redox couple I_3^-/I^- is to regenerate the original sensitizer (Chla).



SCHEME 4.3: Mechanism of photocurrent generation in the photoelectrochemical cell using $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Chla}$ as photoanode.

It should be mentioned that the absorbance of OTE/TiO₂/Au/Chla electrode in blue and red wavelength regions, because of the poor adsorption of Chla on Au, is actually inferior to that for OTE/TiO₂/Chla (as mentioned in Experimental section, a deeper green coloration of OTE/TiO₂/Chla electrode than that of OTE/TiO₂/Au/Chla suggests a higher absorbance of OTE/TiO₂/Chla). Since IPCE depends directly on light-harvesting efficiency (LHE) of the sensitizer, ($\text{LHE} = 1 - 10^{-A}$, where A is the absorbance), a comparable absorbance of OTE/TiO₂/Au/Chla to that of OTE/TiO₂/Chla would, in fact, result in even higher IPCE (more than 4 times) for Chla adsorbed on a nanostructured gold film relative to the one without the gold film. This surely suggests an improved charge separation brought about by gold nanoparticles.

The explanation is that in OTE/TiO₂/Au/Chla, the gold nanoparticles after receiving electrons from Chla* shuttle them to TiO₂, similar to what was observed with Chla-Au-C₆₀ system in laser photolysis experiments described above. That is, in OTE/TiO₂/Au/Chla, excited Chla, being at a higher energy level (-1.1 V vs NHE), transfers electrons to the gold nanoparticles ($E_F = 0.5$ V vs NHE). This raises the Fermi level of Au to more negative potentials until it reaches the Fermi level of TiO₂ (-0.5 V vs NHE) whereupon a quick transfer of electrons from Au to TiO₂ takes place. As a result, the photogenerated electrons are farther apart from the holes left in Chla compared to that in OTE/TiO₂/Chla system and escape recombination, producing a larger photocurrent. A higher zero-current potential in OTE/TiO₂/Au/Chla, illustrated in Figure 4.7B, further proves this point. The zero current potential of TiO₂/Chla film shifts from - 0.21 V to - 0.36 V upon modification with gold nanoparticles. This negative increase of ~150 mV in the zero current potential is due to the presence of gold nanoparticles which facilitate electron transport between Chla and TiO₂ by accepting electrons and shuttling them to TiO₂, thereby decreasing the charge recombination. Lahav *et al.*,^{34d} in their studies of photocurrent generation in Zn-porphyrin-dyad on gold nanoparticles, have also invoked gold nanoparticles in facilitating electron-hole separation and electron transport to the collecting

electrode. The beneficial role of gold nanoparticles in photocurrent generation has also been demonstrated by Kuwahara *et al.*⁵⁴ in tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II)-viologen linked thiol and by us^{28c} in fullerene-functionalized gold nanoparticles.

4.6 Conclusion

The present study shows that photoinduced electron transfer occurs from excited Chla to gold nanoparticles. The difference between the oxidation potential of Chla* and the Fermi level of Au provides the necessary driving force for such an electron transfer process. A large value of association constant (10^4 M^{-1}), indicating a strong binding between Chla and gold nanoparticles, also provides favorable conditions for the heterogeneous charge-transfer process at Chla-Au nanoparticles interface. The electrochemical modulation of the emission intensity of Chla further supports the electron-transfer process between excited Chla and Au. Nanosecond laser flash experiments of Chla in presence of gold nanoparticles and C_{60} have demonstrated that Au nanoparticles, besides accepting electrons, can also mediate electrons to another acceptor thus aiding in charge separation. The higher photocurrent generation efficiency (IPCE) of the photoelectrochemical cell using OTE/TiO₂/Au/Chla electrode compared to that without the gold film, that is, OTE/TiO₂/Chla, is due to the ability of Au nanoparticles in accepting and shuttling the electrons from excited Chla to TiO₂, leading to an enhancement in charge separation.

4.7 Acknowledgments

The work described herein was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. P.V.K. would like to acknowledge the support of Office of the Basic Energy Science of the U.S. Department of Energy. This is contribution No. 4541 from the Notre Dame Radiation Laboratory.

4.8 References

- (1) *The Chlorophylls*; Vernon, L. P.; Seely, G. R., Ed.; Academic Press: New York, 1966.
- (2) *Chlorophylls*; Scheer, H., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1995.
- (3) Parusel, A. B. J.; Grimme, S. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 5395.
- (4) (a) Hurley, J. K.; Tollin, G. *Solar Energy* **1982**, *28*, 187. (b) Tollin, G. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2274.
- (5) Van Zandvoort, M. A. M. J.; Wrobel, D.; Lettinga, P.; Van Ginkel, G.; Levine, Y. K. *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 299.
- (6) (a) Bowers, P. G.; Potter, G. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1967**, *A 296*, 435.
(b) Beddard, G. S.; Carlin, S. E.; Porter, G. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 27.
(c) Costa, S. M. De B.; Froines, J. R.; Harris, J. M.; Leblanc, R. M.; Orger, B. H.; Porter, G. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1972**, *A 326*, 503.
(d) Kelly, A. R.; Porter, G. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1970**, *A 315*, 149.
- (7) Dreuw, A.; Fleming, G. R.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3247.
- (8) (a) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4637.
(b) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 320.
(c) Kassi, H.; Hotchandani, S.; Leblanc, R.M. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2283.
(d) Nasr, C.; Taleb, T.; Leblanc, R.M. ; Hotchandani, S. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1823.
(e) Taleb, T.; Nasr, C.; Hotchandani, S.; Leblanc, R.M. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1701.
(f) Boussad, S.; Hotchandani, S.; Leblanc, R.M. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1768.
- (9) Kusumoto, Y.; Uchikoba, M. *Chem. Lett.* **1991**, *11*, 1985.

- (10) (a) Wasielewski, M. R.; Studier, M. H.; Katz, J. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, *73*, 4282.
- (b) Druyan, M. E.; Norris, J. R.; Katz, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1682.
- (c) Cotton, T. M.; Loach, P. A.; Katz, J. J.; Ballschmitter, K. *Photochem. Photobio.* **1978**, *27*, 735.
- (d) Shipman, L.; Cotton, T. M.; Norris, J. R.; Katz, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8222.
- (e) Katz, J. J. *CIBA Foundation Symposium 61*; Excerpta Medica: Amsterdam, 1979; p. 344.
- (f) Evans, T. A.; Katz, J. J. *Biochimica et Biophysica Acta* **1975**, *396*, 414.
- (11) (a) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1974**, *25*, 53.
- (b) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 953.
- (c) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature Vol.* **1975**, *254*, 507.
- (12) Chapados, C. *Photochem. Photobiol.* **1988**, *47*, 115.
- (13) Zigmatal, D.; Hiller, R. G.; Sundstrom, V.; Polivka, T. *PNAS*, **2002**, *99*, 16760.
- (14) Lawrence, M. F.; Dodelet, J. -P.; Dao, L. H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 950.
- (15) (a) Beddard, G. S.; Porter, G.; Weese, G. M. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1975**, *A 342*, 317.
- (b) Darwent, J. R.; Kalyanasundaram, K.; Porter, G. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1980**, *A 373*, 179.
- (c) Kelly, A. R.; Porter, G. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1970**, *A 319*, 319.
- (d) Beddard, G. S.; Carlin, S.; Harris, L.; Porter, G.; Tredwell, C. J. *Photochem. Photobio.* **1978**, *27*, 433.
- (e) Brown, R. G.; Harriman, A.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1977**, *73*, 113.
- (f) Kalyanasundaram, K.; Porter, G. *Proc. R. Soc. Lond., Ser.* **1978**, *A 364*, 29.

- (16) (a) Cheddar, G.; Tollin, G. *Photobiochem. Photobiophys.* **1980**, *1*, 235.
- (b) Hurley, J. K.; Castelli, F.; Tollin, G. *Photochem. Photobio.* **1980**, *32*, 79.
- (c) Raman, R.; Tollin, G. *Photochem. Photobio.* **1971**, *13*, 135.
- (d) Cheddar, G.; Castelli, F.; Tollin, G. *Photochem. Photobio.* **1980**, *32*, 71.
- (e) Harbour, J. R.; Tollin, G. *Photochem. Photobio.* **1974**, *20*, 271.
- (f) Tollin, G.; Castelli, F.; Cheddar, G.; Rizzuto, F. *Photochem. Photobiol.* **1978**, *29*, 147.
- (g) Tollin, G.; Rizzuto, F. *Photochem. Photobiol.* **1978**, *27*, 487.
- (h) Glen, C.; Tollin, G. *Photobiochem. Photobiophys.* **1980**, *1*, 235.
- (17) Hales, B. J.; Bolton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *95*, 3314.
- (18) Warden, J. J. *Isr. J. Chem.* **1981**, *21*, 338.
- (19) Mathis, P.; Setif, P. *Isr. J. Chem.* **1981**, *21*, 316.
- (20) Natarajan, L. V.; Ricker, J. E.; Blankenship, R. E.; Chang, R. *Photochem. Photobio.* **1984**, *3*, 301.
- (21) Rajagopal, S.; Egorova, E. A.; Bukhov, N. G.; Carpentier, R. *Biochem. Biophys. Acta* **2003**, *1606*, 147.
- (22) Samuilov, V. D.; Borisov, A. Y.; Barskey, E. L.; Borisova, O. F.; Kitashov, A. V. *Biochem. Mol. Biol. Inter.* **1998**, *46*, 333.
- (23) Lee, J. W.; Zipfel, W.; Owens, T. G. *J. Fluor. Photochem. Yield* **1992**, *51*, 79.
- (24) El-Khouly, M.; Araki, Y. F., M.; A. Watanabe; Ito, O. *Photochem. Photobiol.* **2001**, *74*, 22.
- (25) (a) Chen, S.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **1998**, *280*, 2098.
- (b) Chen, S.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9996.

- (c) Templeton, A. C.; Cliffl, D. E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7081.
- (d) Hicks, J. F.; Templeton, A. C.; Chen, S. W.; Sheran, K. M.; Jasti, R.; Murray, R. W.; Debord, J.; Schaaf, T. G.; Whetten, R. L. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 3703.
- (e) Hicks, J. F.; Zamborini, F. P.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7751.
- (f) Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27.
- (g) Aguila, A.; Murray, R. W. *Langmuir* **2000**, *16*, 5949.
- (26) Baum, T.; Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 866.
- (27) Fishelson, N.; Shkrob, I.; Lev, O.; Gun, J.; Modestov, A. D. *Langmuir* **2001**, *17*, 403.
- (28) (a) Ipe, B. I.; George Thomas, K.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 18.
- (b) Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2764.
- (c) Sudeep, P. K.; Ipe, B. I.; Thomas, K. G.; George, M. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Nano Letters* **2002**, *2*, 29.
- (d) George Thomas, K.; Kamat, P. V. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 888.
- (e) Chandrasekharan, N.; Kamat, P. V. *Nano Letters* **2001**, *1*, 67.
- (f) Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. *Nano Letters*, **2003**, *3*, 353.
- (g) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439.
- (h) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943.
- (29) (a) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 80.
- (b) Bethell, D.; Brust, M.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. *Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 137.

- (30) Fitzmaurice, D.; Rao, S. N.; Preece, J. A.; Stoddart, J. F.; Wenger, S.; Zaccheroni, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1147.
- (31) Imahori, H.; Norieda, H.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100.
- (32) McConnel, W. P.; Novak, J. P.; Brousseau III, L. C.; Fuierer, R. R.; Tenent, R. C.; Feldheim, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925.
- (33) (a) Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212.
(b) Link, S.; Akihiro, F.; Mohamed, T. A.; Masuhara, H.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 945.
- (34) (a) Shipway, N. A.; Lahav, M.; Willner, I.. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 993.
(b) Shipway, N. A.; Lahav, M.; Gabai, R.; Willner, I. *Langmuir* **2000**, *16*, 8795.
(c) Shipway, N. A.; Katz, E.; Willner, I. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18.
(d) Lahav, M.; Gabriel, T.; Shipway, A. N.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 258.
- (35) Shenhar, R.; Rotello, V. M. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 549.
- (36) Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; John Thomas, P.; Edwards, P. P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 29.
- (37) (a) Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810.
(b) Ung, T.; Dunstan, D.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1997**, *13*, 1773.
- (38) Avouris, P.; Persson, B. N. J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 837.
- (39) Rossetti, R.; Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1982**, *76*, 1146.
- (40) Drexhage, K. H.; Flock, M.; Kuhn, H.; Shafer, F. P.; Spurlig, W. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1179.
- (41) Dulkeith, E.; Morteaux, A. C.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Levi, S. A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N.; Möller, M.; Gittins, D. I. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 203002.

- (42) Fan, C.; Wang, S.; Hong, J. W.; Bazan, G. C.; Plaxco, K. W.; Heeger, A. J. *PNAS* **2003**, *100*, 6297.
- (43) Nasr, C.; Kamat, P. V. ; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10047.
- (44) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11064.
- (45) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2330.
- (46) Hoff, A. J.; Amesz, J. *In Chlorophylls*; Scheer, H., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1995, p 726.
- (47) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*; Plenum Press: New York, 1993, chapter 9.
- (48) Quinn, B. M.; Liljeroth, P.; Ruiz, V.; Laaksonen, T.; Kontturi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6644.
- (49) (a) Clarke, R. H.; Hotchandani, S.; Jagannathan, S. P.; Leblanc, R. M. *Photochem. Photobiol.* **1982**, *36*, 575.
(b) Clarke, R. H.; Hotchandani, S.; Jagannathan, S. P.; Leblanc, R. M. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 37.
(c) Hotchandani, S.; Leblanc, R. M.; Clarke, R. H.; Fragata, M. *Photochem. Photobiol.* **1982**, *36*, 235.
- (50) Kooyman, R. P. H.; Schaafsma, T. J.; Kleibeuker, J. F. *Photochem. Photobiol.* **1977**, *26*, 235.
- (51) Seely, G. R. *Photochem. Photobiol.* **1978**, *27*, 639.
- (52) Livingston, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2179.
- (53) Asano, M.; Koningstein, J.A. *Chem. Phys.* **1981**, *57*, 1.
- (54) Kuwahara, Y.; Akiyama, T.; Yamada, S. *Langmuir* **2001**, *17*, 5714.

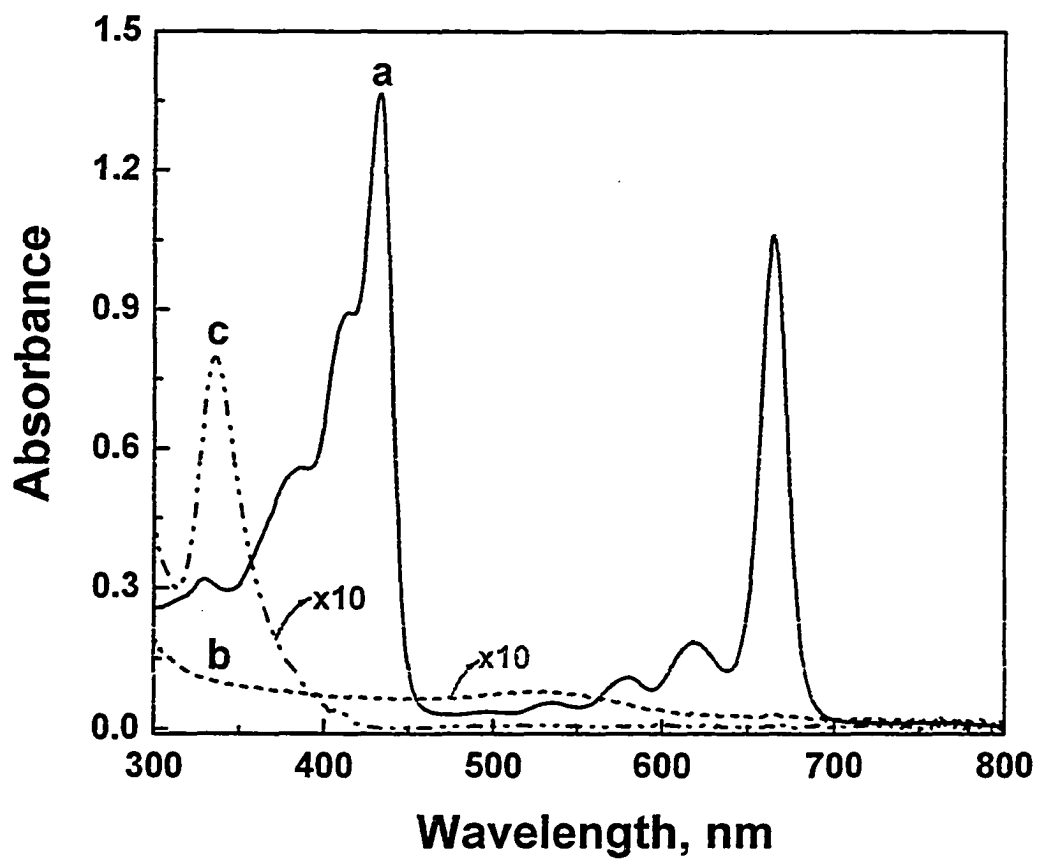


FIGURE 4.1: Absorption spectra of toluene solutions of: (a) 14 μM Chla, (b) 28 μM Au nanoparticles and (c) 1.38 μM C₆₀.

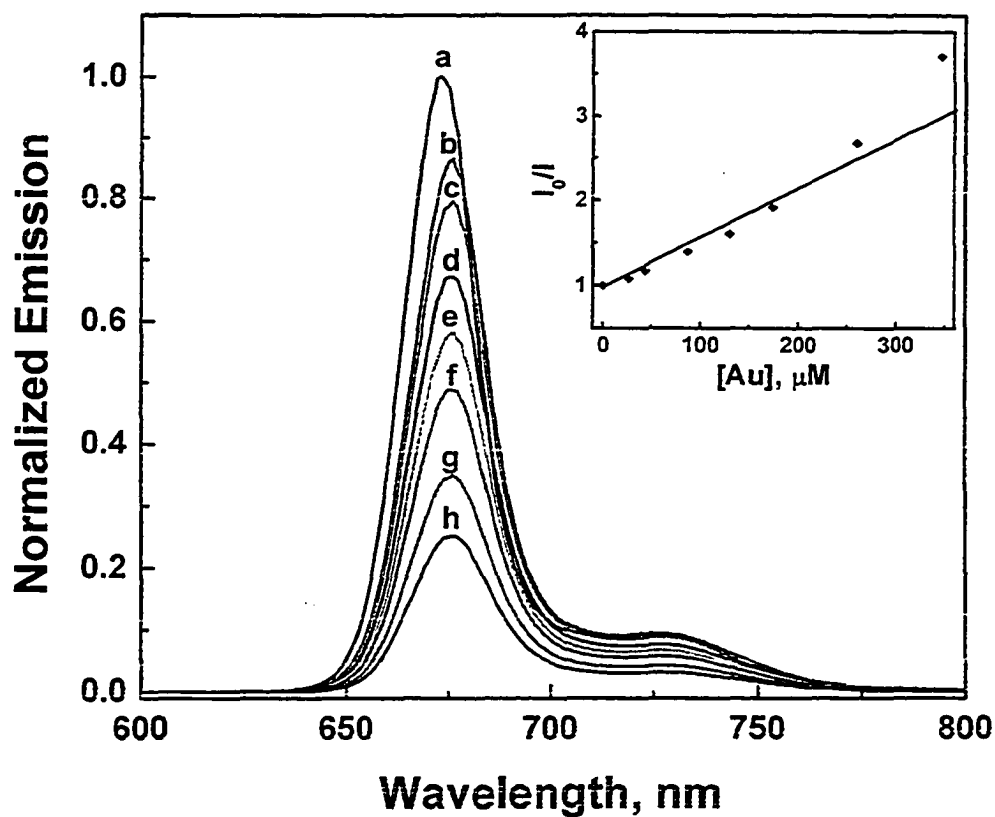


FIGURE 4.2: Emission spectra of 5.25 μM Chla in toluene recorded in the presence of different concentrations of Au nanoparticles: (a) 0, (b) 26, (c) 43, (d) 87, (e) 130, (f) 174, (g) 260 and (h) 347 μM . Excitation wavelength was 433 nm. The insert shows Stern-Volmer plot of the quenching of Chla by gold nanoparticles. The fluorescence intensity was monitored at 675 nm.

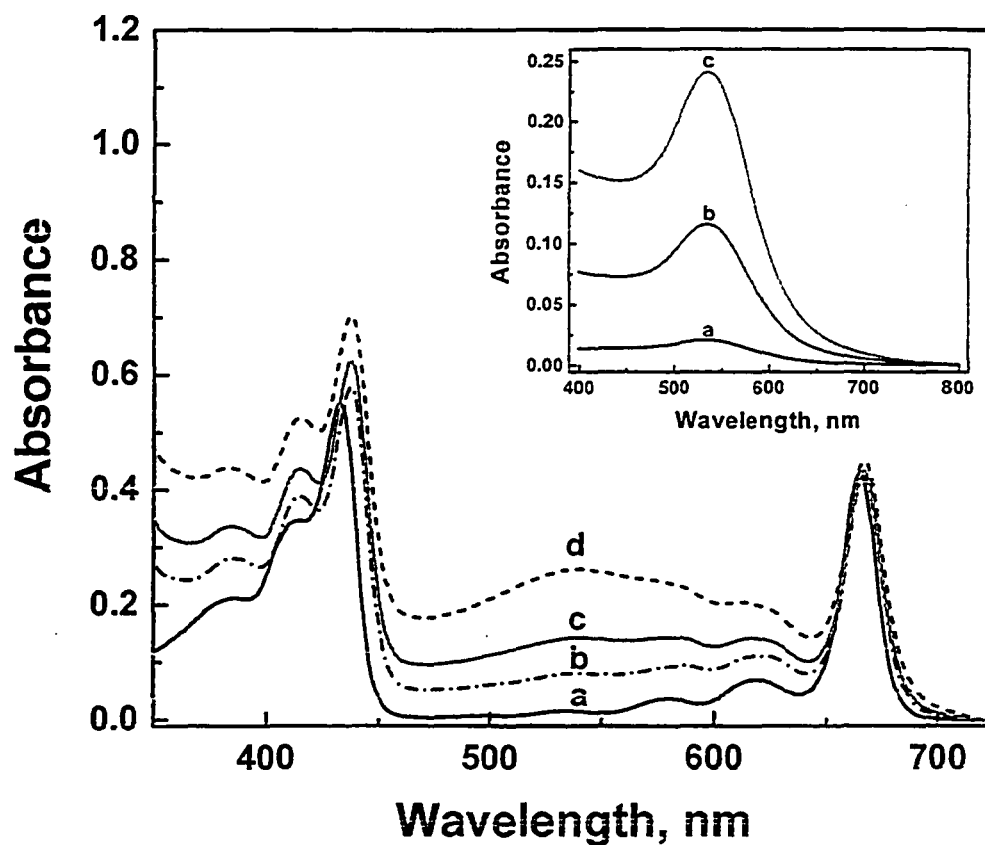


FIGURE 4.3: Absorption spectra of toluene solutions of 5.25 μM Chla in the presence of different concentrations of Au nanoparticles: (a) 0, (b) 37.5, (c) 75 and (d) 150 μM . The inset shows the absorption spectra of different concentration of Au nanoparticles in toluene: (a) 22, (b) 150 and (c) 300 μM .

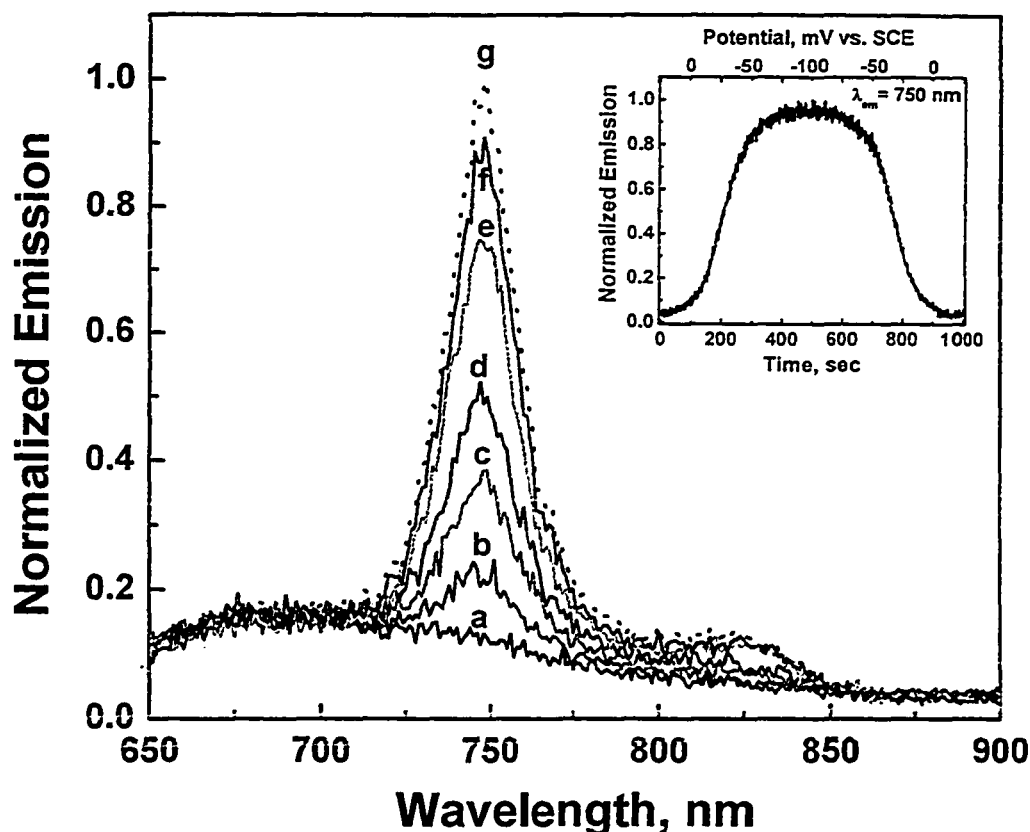


FIGURE 4.4: Emission spectra of OTE/Au/Chla at different negative applied potentials: (a) 0, (b) -20, (c) -40, (d) -60, (e) -80 and (f) -100 mV. Spectrum (g) is the emission of Chla deposited on plain OTE. Excitation wavelength: 433 nm. The electrode was maintained at a set of negative potential vs. SCE (electrolyte: 0.1 M lithium perchlorate in deionized water) for 3 min before recording the individual emission spectrum. insert shows the fluorescence response of OTE/Au/Chla at 750 nm during two electrochemical scans.

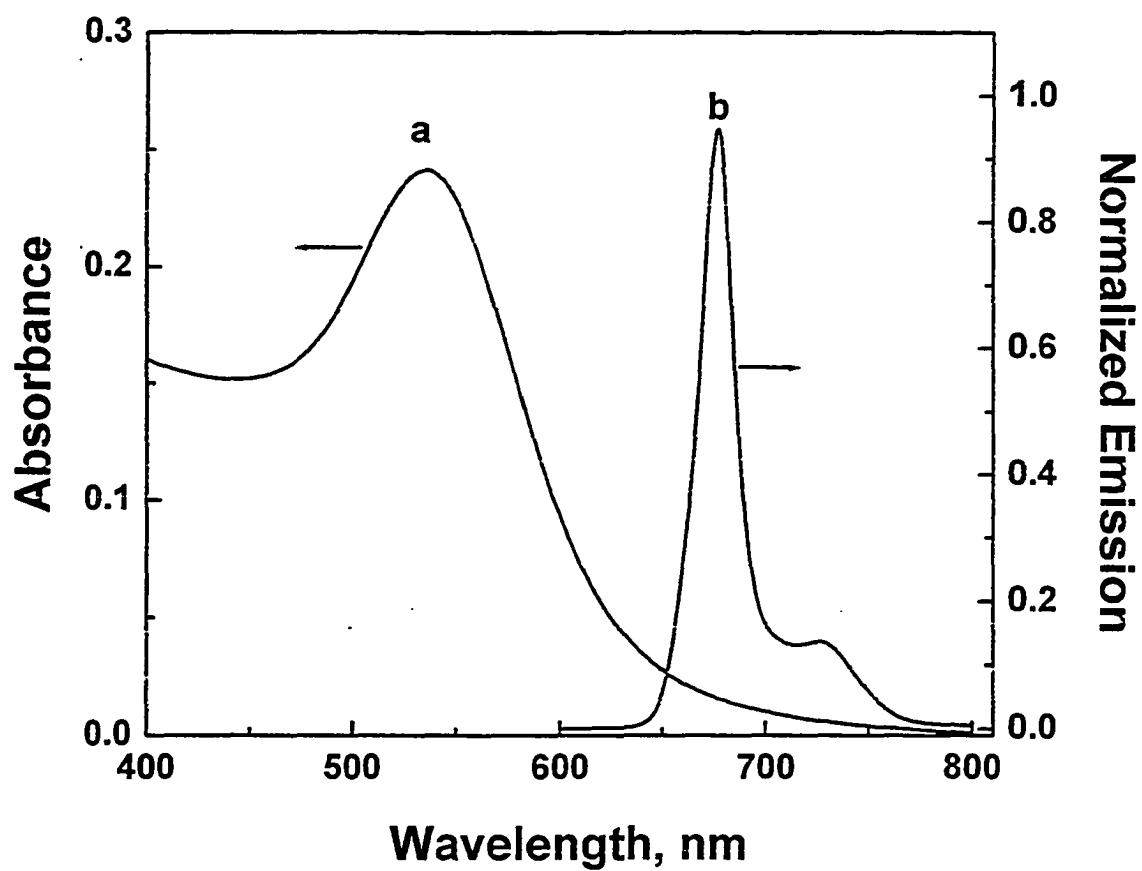


FIGURE 4.5: (a) Absorption spectrum of 300 μM Au nanoparticles in toluene and (b) emission spectrum of 5.25 μM Chla in toluene (Excitation wavelength: 433 nm).

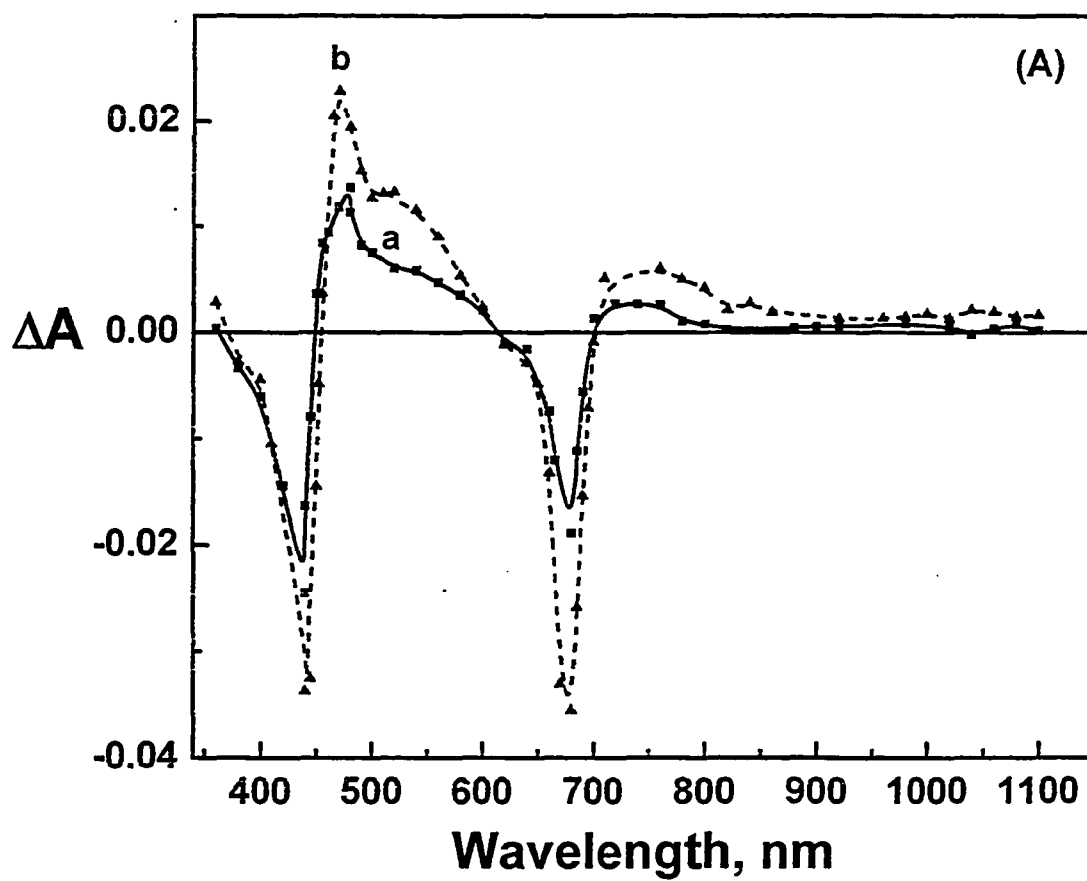


FIGURE 4.6 (A): Transient absorption spectra recorded 7 μ s after the laser flash (532 nm) of toluene solutions of: (a) 14 μ M Chla, and (b) Chla (14 μ M) + 28 μ M gold nanoparticles.

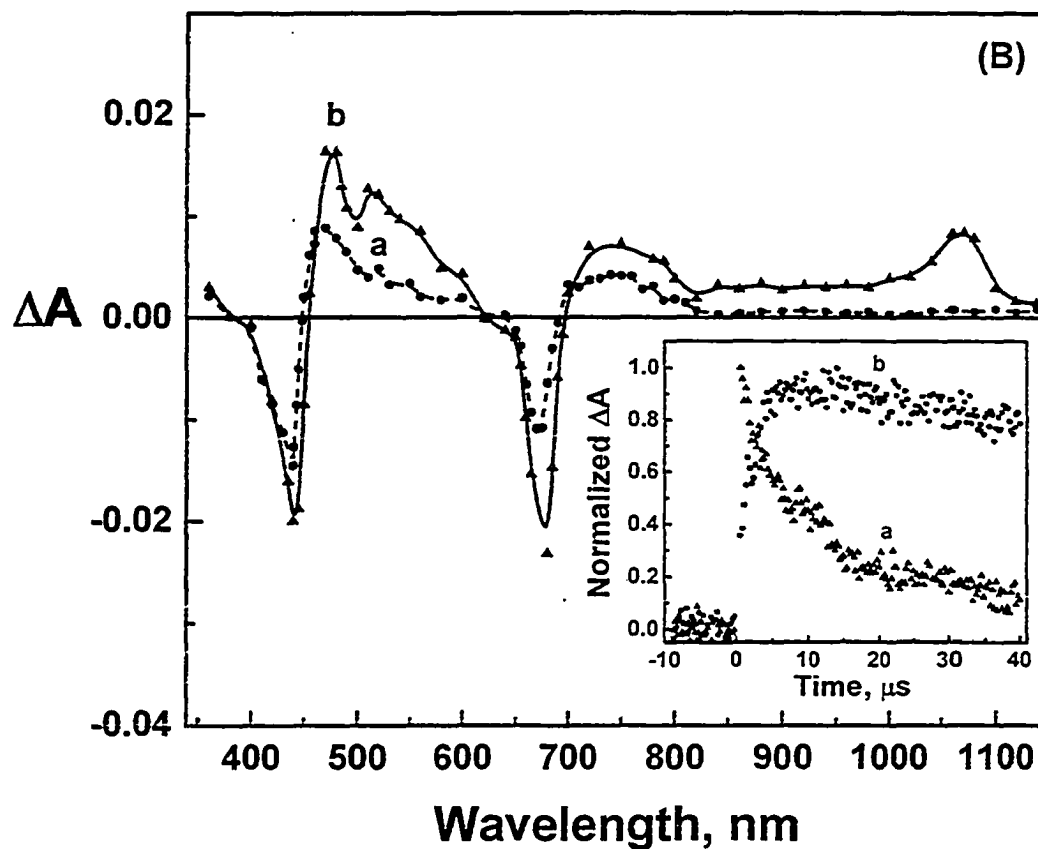


FIGURE 4.6 (B): Transient absorption spectra recorded 7 μs after the laser flash of toluene solutions of: (a) Chla (14 μM) + 1.38 μM C₆₀ and (b) Chla (14 μM) + Au (28 μM) + C₆₀ (1.38 μM). The insert shows (a) the decay time profile monitored at 460 nm, and (b) the growth time profile monitored at 1070 nm, for Chla + Au + C₆₀. The laser excitation wavelength was 532 nm.

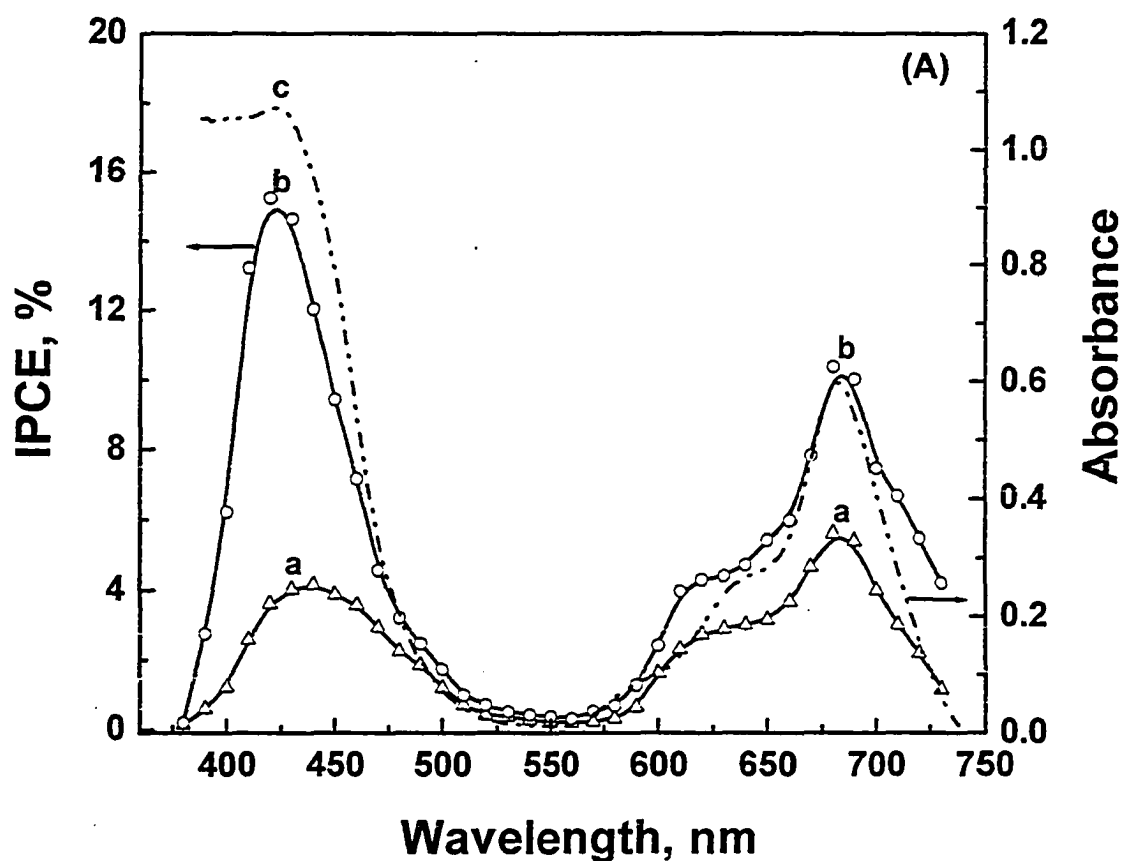


FIGURE 4.7 (A): Photocurrent action spectra of (a) OTE/TiO₂/Chla and (b) OTE/TiO₂/Au/Chla electrodes. IPCE(%) was determined using equation: $IPCE (\%) = [(1240 \times i_{sc}) / (\lambda \text{ (nm)} \times I_{inc})] \times 100$, where i_{sc} (mA/cm²) is the short circuit photocurrent and I_{inc} (mW/cm²) is the incident light intensity. Electrolyte used was 0.5 M LiI and 0.01 M I₂ in acetonitrile. Also included is the absorption spectrum of OTE/TiO₂/Chla (spectrum c).

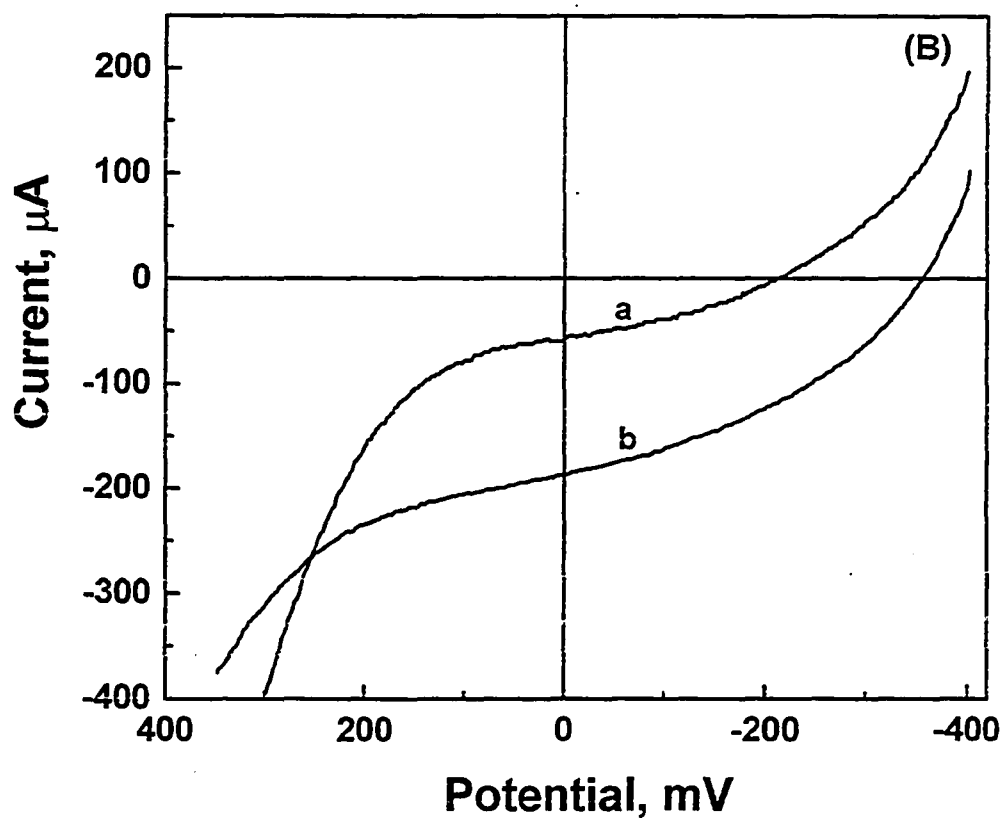


FIGURE 4.7 (B): I-V characteristics of (a) OTE/TiO₂/Chla and (b) OTE/TiO₂/Au/Chla electrodes under visible light illumination. Electrolyte used was 0.5 M LiI and 0.01 M I₂ in acetonitrile; counter electrode: Pt gauze; reference electrode: SCE.

CHAPITRE 5

Enhanced Charge Separation in Chlorophyll a Solar Cell by Gold Nanoparticles

publié dans la revue

Journal of Applied Physics
2004, 96 (12), 7744-7746

Soumis le 30 Avril 2004

Accepté le 10 Septembre 2004

**Enhanced Charge Separation in Chlorophyll *a* Solar Cell by Gold
Nanoparticles**

by

Saïd Barazzouk and Surat Hotchandani*

Groupe de Recherche en Biologie Végétale, Université du Québec à Trois-
Rivières, Trois-Rivières, Qc, G9A 5H7. Canada

*To whom correspondence should be addressed. e-mail: hotchand@uqtr.ca

5.1 Résumé

Nous avons conçu une cellule photoélectrochimique organique efficace à base de Chlorophylle-a (Chla) et des nanoparticules d'or. La bonne performance de cette cellule est due principalement au rôle bénéfique des nanoparticules d'or à accepter et transporter les électrons photogénérés dans la Chla vers l'électrode collectrice. Cela conduit à une meilleure séparation des charges photoinduites par une grande distance, et par conséquent à l'augmentation de l'efficacité de la cellule photoélectrochimique.

5.2 Abstract

An efficient organic photoelectrochemical cell based on chlorophyll *a* (Chl*a*) and gold nanoparticles is constructed. The enhanced performance of this cell is due to the beneficial role of gold nanoparticles in accepting and shuttling the photogenerated electrons in Chl*a* to the collecting electrode. This produces a long-distance charge-separated state, resulting into an enhancement in charge separation efficiency.

5.3 Introduction

With an aim to obtain an efficient organic solar cell modelled on photosynthesis, an extensive study on the photovoltaic and photoelectric properties of chlorophyll a (Chla) has been carried out in our laboratory and elsewhere.¹⁻¹⁰ The incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) of these cells has been found to be rather low about ~10%.

A major problem confronting the efficiency of these cells is the charge recombination. A key solution to suppress the recombination is to obtain a long-distance charge-separated state, that is, to photogenerate electrons and holes at sites remote from each other. One of the ways to achieve this is to mimic the step-wise electron-transfer strategy of natural photosynthesis in which excited Chla transfers its electron to a primary electron acceptor, which then cascades to successive other electron acceptors, keeping electrons and holes far from each other. The usefulness and potential of such an approach has been demonstrated in dye-sensitized photoelectrochemical cells employing coupled semiconductor systems.^{6,11,12} The semiconductor assembly acts as electron acceptor such that the electrons injected from excited dye quickly move to the semiconductors leaving holes on the dye. This physically separates the positive and negative charges farther apart and helps reduce the charge recombination, resulting into a higher charge separation efficiency. The presence of electron acceptors, thus, helps improve efficiency of the cells.

Recently, gold nanoparticles have been drawing a lot of attention due to their unique optical and electronic properties. Electrochemical studies have demonstrated the electron-storing properties of gold nanoparticles and their ability to act as an electric relay on a nanotemplate structure.¹³⁻¹⁵ The beneficial role of gold nanoparticles in photocurrent generation has been demonstrated by Kuwahara *et al.*¹⁶ in tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II)-viologen linked thiol, by Lahav *et al.*¹⁷ in Zn porphyrin-dyad, and by us¹⁸ in fullerene-functionalized gold

nanoparticles. We have also, via experiments of fluorescence quenching in fluorophores bound to gold nanoparticles, shown the gold nanoparticles to be good electron acceptors.¹⁹ Thus, bearing in mind all these favorable properties of gold nanoparticles, we have designed a photoelectrochemical (PE) cell of Chla by depositing it on a nanostructured gold film, and report here, for the first time, its photoelectrochemical study. It is seen that the performance of Chla PE cell is greatly enhanced by gold nanoparticles.

5.4 Experimental section

TiO₂ colloidal solution was prepared as reported earlier.¹² The procedure for preparing underivatized colloidal gold nanoparticles in an organic medium is a modified version²⁰ of that proposed by Brust *et al.*²¹ but without the addition of thiol. Briefly, Au nanoparticles were prepared using a biphasic reduction procedure. A 30 mM solution of HAuCl₄ was transferred from an aqueous phase into toluene by complexing with a phase-transfer catalyst, tetraoctylammonium bromide (0.1 M). The metal ions in toluene were reduced by the addition of NaBH₄ solution dropwise. The Au colloidal suspension was dried with Na₂SO₄. The TEM micrographs of these Au nanoparticles revealed an average particle diameter of 8 nm.

A small aliquot (usually 0.10 mL) of TiO₂ colloidal suspension was applied to the conducting surface of 0.8 x 2 cm² of OTE (optically transparent electrode, cut from indium-tin-oxide glass plate, 20Ω/□) and was dried in air. The TiO₂ colloid-coated OTE was then annealed for 1 h at 673 K. This electrode will be referred to as OTE/TiO₂ electrode. For preparation of OTE/TiO₂/Au electrodes, nanostructured gold film was electrodeposited on OTE/TiO₂ electrode as described earlier.²²

The above nanocrystalline electrodes were modified with Chla by dipping them directly in isooctane solution of Chla, ~ 10⁻⁵ M, for a period of 10-12 h. The electrodes were then thoroughly washed with isooctane and used in photoelectrochemical measurements. It should be mentioned that OTE/TiO₂ electrode showed a deeper green coloration than OTE/TiO₂/Au electrode, indicating stronger adsorption of Chla on TiO₂ nanoparticles than on Au nanoparticles. Chla modified electrodes will henceforth be denoted as OTE/TiO₂/Chla and OTE/TiO₂/Au/Chla. Absorption spectra were recorded with a Cary 50 spectrophotometer.

The photoelectrochemical measurements were carried out in a thin-layer cell consisting of a 5 mm path length quartz cuvette with two side arms attached for inserting reference (SCE) and counter (Pt gauze) electrodes. Photocurrent and photovoltage measurements were carried out with a Kiethley model 617 programmable electrometer. The collimated light beam was from a 250 W xenon lamp. A Bausch and Lomb high-intensity grating monochromator was introduced into the path of the excitation wavelength. The active area of the electrode was 1 cm² and was illuminated through the back OTE face.

5.5 Results and discussions

Figure 5.1 displays the absorption spectra of Chla adsorbed on OTE/TiO₂ and OTE/TiO₂/Au electrodes. Also shown are the spectra of OTE/TiO₂ and OTE/TiO₂/Au electrodes. One can note the strong absorption of Chla in blue (400-440 nm) and red (600-700 nm) regions. A characteristic plasmon absorption band of gold at 530 nm is also visible. The spectral features of the mixture of Chla with gold nanoparticles are essentially the sum of the individual spectra of Chla and gold nanoparticles. TiO₂ being a large band-gap semiconductor ($E_g = 3.2$ eV) absorbs mainly in the UV region.

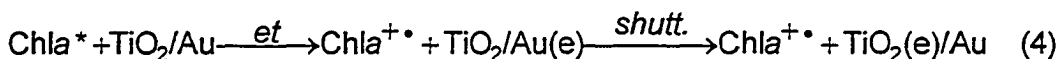
In order to assess the role of gold nanoparticles in the enhancement of charge separation process, photoelectrochemical response of Chla adsorbed on OTE/TiO₂ and OTE/TiO₂/Au electrodes was measured. The photocurrent action spectra are shown in figure 5.2. The incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE), defined as the number of electrons collected per photon, was evaluated from short-circuit photocurrent (I_{sc}) measurements at different wavelengths (λ) by using the following expression,¹¹

$$IPCE(\%) = \frac{I_{sc} (A/cm^2) \times 1240}{\lambda(nm) \times I_{inc} (W/cm^2)} \times 100 \quad (1)$$

where I_{inc} is the light intensity incident on the electrode.

One notices a large photocurrent in blue and red regions. The qualitative matching of the action spectra with absorption spectrum of Chla suggests that the excited singlet state of Chla is involved in the generation of sensitized photocurrent. Briefly, for an OTE/TiO₂/Au/Chla electrode, upon excitation with visible light which is predominantly absorbed by Chla, excited Chla (Chla*), being at higher energy level (-1.1 V vs NHE),²³ inject electrons into gold nanoparticles ($E_F = 0.5$ V vs NHE). The electron accumulation in gold

nanoparticles raises their Fermi level (E_F) to more negative potentials until it reaches the Fermi level of TiO_2 (~ -0.5 V vs NHE) whereupon a quick shuttling of electrons from Au to TiO_2 takes place (Fig. 5.3). The ability of gold nanoparticles in storing and shuttling electrons has been described by various authors.^{13,20,24} The electrons transferred to TiO_2 particles are collected at the back OTE contact to generate an anodic photocurrent. The oxidized sensitizer, $\text{Chla}^{+\bullet}$, can either capture back the injected electrons resulting in wasteful charge recombination or be reduced by an electron donor, for example the iodide, present in the electrolyte to regenerate the original sensitizer for reuse. The whole sequence of generation of sensitized photocurrent in an OTE/ TiO_2 /Au/Chla electrode is described as follows [reactions (2)-(6)] and depicted in Fig. 5.3:



where *ds*, *et*, *shutt.*, *cr* and *regen.* are, respectively, the processes of deactivation of Chla^* to ground state, electron transfer, electron shuttling, charge recombination, and regeneration of the sensitizer; $\text{Au}(e)$ and $\text{TiO}_2(e)$ represent electrons injected in Au and TiO_2 nanoparticles, respectively. The electrodes of OTE/ TiO_2 and OTE/ TiO_2 /Au show a negligible photocurrent in the visible region.

The beneficial role of gold nanoparticles is at once evidenced if one compares the action spectra of OTE/ TiO_2 /Chla and OTE/ TiO_2 /Au/Chla systems. Clearly, the IPCE with gold film is much superior. A nearly 300% increase in IPCE at 440 nm can be easily noticed in OTE/ TiO_2 /Au/Chla system in comparison with OTE/ TiO_2 /Chla. It should be mentioned that the absorbance of

OTE/TiO₂/Au/Chla electrode in blue and red regions wavelengths, because of the poor adsorption of Chla on Au, is actually inferior to that for OTE/TiO₂/Chla electrode (Fig. 5.1). Since IPCE depends directly on light harvesting efficiency (LHE) of the sensitizer, ($LHE = 1 - 10^{-A}$, where A is the absorbance), a comparable absorbance of OTE/TiO₂/Au/Chla to that of OTE/TiO₂/Chla would, in fact, result in ~ 400% increase in IPCE for Chla adsorbed on nanostructured gold film relative to the one without gold film, giving an IPCE of ~ 20% for OTE/TiO₂/Au/Chla system. This surely suggests an improved charge separation brought about by gold nanoparticles.

While in both systems, some of the photogenerated charges are lost by recombination, the charge recombination is much less in OTE/TiO₂/Au/Chla than in OTE/TiO₂/Chla system. The explanation is that in OTE/TiO₂/Au/Chla, the gold nanoparticles after receiving electrons from Chla* quickly shuttle them to TiO₂. The photogenerated electrons are thus farther apart from the holes left in Chla in OTE/TiO₂/Au/Chla than in OTE/TiO₂/Chla system, and, as a result, escape recombination, producing a larger photocurrent. A higher open-circuit photovoltage in OTE/TiO₂/Au/Chla, illustrated in the inset of Fig. 5.2, further proves this point. The increase in photovoltage is ascribed to the presence of gold nanoparticles which facilitate electron transfer between Chla and TiO₂ and produce a long-distance charge-separated state thereby decreasing charge recombination. Lahav *et al.*¹⁷ in their studies of photocurrent generation in Zn-porphyrin-dyad on gold nanoparticles, have suggested that the three-dimensional conductivity and roughened surface of gold nanoparticles array facilitates the electron-hole separation and electron transport to the collecting electrode.

That the gold nanoparticles indeed possess a great capacity to accept electrons can be seen from the feeble photoresponse of an electrode in which gold film has been deposited in the last, that is, the electrode OTE/TiO₂/Chla/Au.

In this case, upon excitation, Chla* injects electrons in both TiO₂ and Au, albeit in two opposing directions as shown:



In such a situation, while the electrons injected in TiO₂ can travel to the collecting OTE electrode and produce photocurrent [eq. (7)], the electrons injected in Au have virtually little or no chance to arrive at OTE. Consequently, electrons injected in Au are practically lost as far as the production of photocurrent is concerned. The photocurrent in OTE/TiO₂/Chla/Au, with gold film in the last, is then principally due to the electrons injected only into TiO₂ film from Chla*. Assuming an equal probability of electron transfer from Chla* to TiO₂ and to Au, a 50% reduction in IPCE for OTE/TiO₂/Chla/Au system compared to that for OTE/TiO₂/Chla is understandable. However, a very feeble IPCE (~ 0.8%, curve *d* in Fig. 5.2) is a clear indication that a large fraction of photogenerated electrons in Chla are taken up by gold nanoparticles, leaving a very few electrons to be transferred to TiO₂ and to be collected at OTE contact for the production of photocurrent. In a separate study, the observations of a large quenching of the fluorescence of Chla deposited on nanostructured gold film and its recovery with negative applied electrochemical bias also supports the photoinduced electron transfer from excited Chla to gold nanoparticles.²⁵

5.6 Conclusion

The present study shows that gold nanoparticles can enhance charge separation in dye-sensitized PE solar cell. The enhanced photoresponse of OTE/TiO₂/Au/Chla system compared to that for OTE/TiO₂/Chla is mainly due to the ability of Au nanoparticles in accepting and quickly shuttling the electrons from excited Chla to TiO₂, thus preventing charge recombination. A negligible photoresponse with OTE/TiO₂/Chla/Au system emphasizes the crucial role of the proper placement of the gold film in PE cell for its efficient functioning. Optimization of various experimental parameters, e.g., the choice of redox electrolyte, choice of semiconductor (SnO₂ or ZnO nanoparticles instead of TiO₂) thickness of gold and semiconductor nanostructured films, etc., is sure to further improve the performance of the cell. The mechanistic and kinetic aspects of OTE/TiO₂/Au/Chla system are also under investigation.

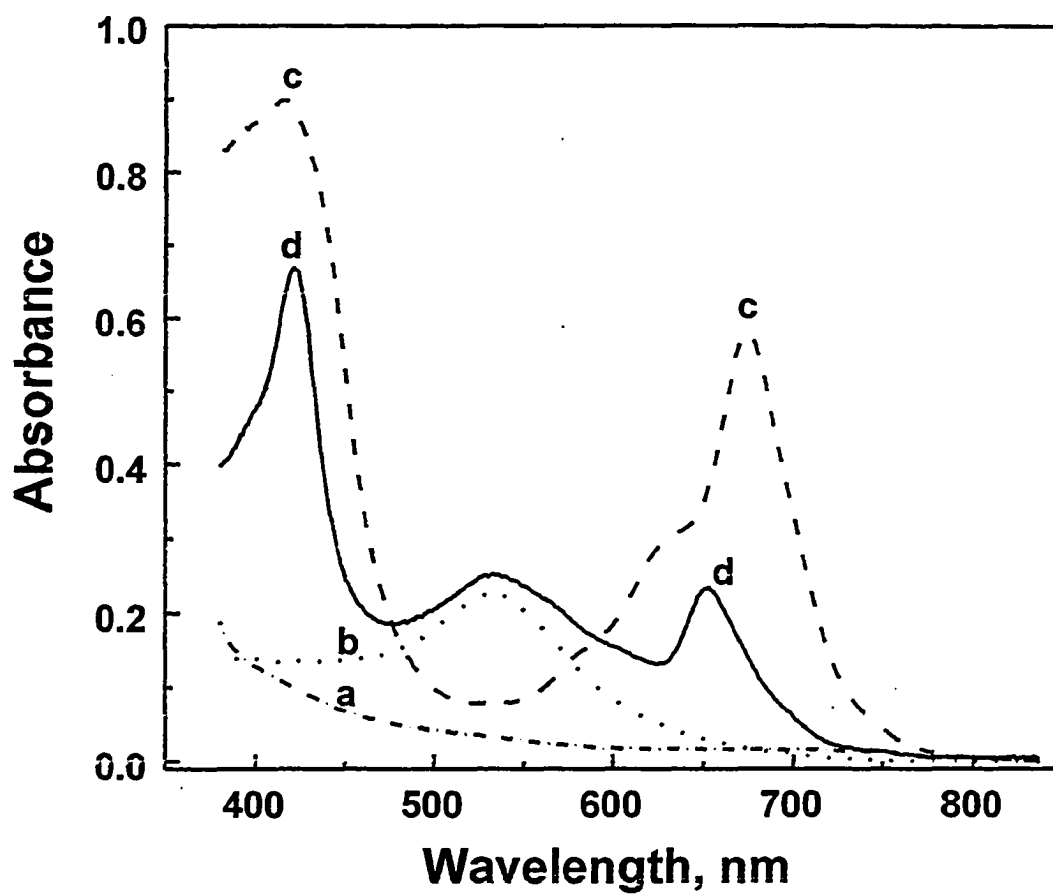
5.7 Acknowledgment

The authors thank Dr. P. V. Kamat of Radiation Laboratory, University of Notre Dame, for helpful discussions. The work described herein was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

5.8 References

1. C.W. Tang and A. C. Albrecht, *Nature* **254**, 507 (1975)
2. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6657 (1978).
3. O. Inganas and I. Lundstrom, *J. Appl. Phys.* **54**, 4185 (1983).
4. M. F. Lawrence, J. -P. Dodelet and L. H. Dao, *J. Phys. Chem.* **88**, 950 (1984).
5. J. Ségui, S. Hotchandani, D. Baddou, and R. M. Leblanc, *J. Phys. Chem.* **95**, 8807 (1991).
6. S. Hotchandani and P. V. Kamat, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 320 (1992).
7. A. Kay and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **97**, 6270 (1993).
8. R. L. Zhou, Y. G. Young, and Y. Y. Han, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **81**, 59 (1994).
9. I. Bedja, P. V. Kamat, and S. Hotchandani. *J. Appl. Phys.* **80**, 4637 (1996).
10. C. Nasr, T. Taleb, R.M. Leblanc, and S. Hotchandani, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1823 (1996).
11. C. Nasr, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7480 (1997).
12. C. Nasr, P. V. Kamat, and S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10047 (1998).
13. S. Chen and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9996 (1999).
14. N. Fishelson, I. Shkrob, O. Lev, J. Gun, and A. D. Modestov, *Langmuir* **17**, 403 (2001).
15. T. Baum, M. Brust, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, *Langmuir* **15**, 866 (1999).
16. Y. Kuwahara, T. Akiyama, and S. Yamada, *Langmuir*, **17**, 5714 (2001).
17. M. Lahav, T. Gabriel, A. N. Shipway, and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 258 (1999).

18. P. K. Sudeep, B. I. Ipe, K. G. Thomas, M. V. George, S. Barazzouk, P. V. Kamat, and S. Hotchandani, *Nano Letters*, **2**, 29 (2002).
19. P. V. Kamat, S. Barazzouk, and S. Hotchandani, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **41**, 2764 (2002).
20. M. Levanon, H. Levanon and P. V. Kamat, *Nano Letters*, **3**, 353 (2003).
21. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
22. N. Chandrasekharan and P. V. Kamat, *Nano Letters*, **1**, 67 (2001).
23. G. R. Seely, *Photochem. Photobiol.*, **27**, 639 (1978).
24. A. Wood, M. Giersig, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8810 (2001).
25. S. Barazzouk, P. V. Kamat, and S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B*, (in press).



FIGURES 5.1: Absorption spectra of (a) OTE/TiO₂, (b) OTE/TiO₂/Au, (c) OTE/TiO₂/Chla and (d) OTE/TiO₂/Au/Chla electrodes.

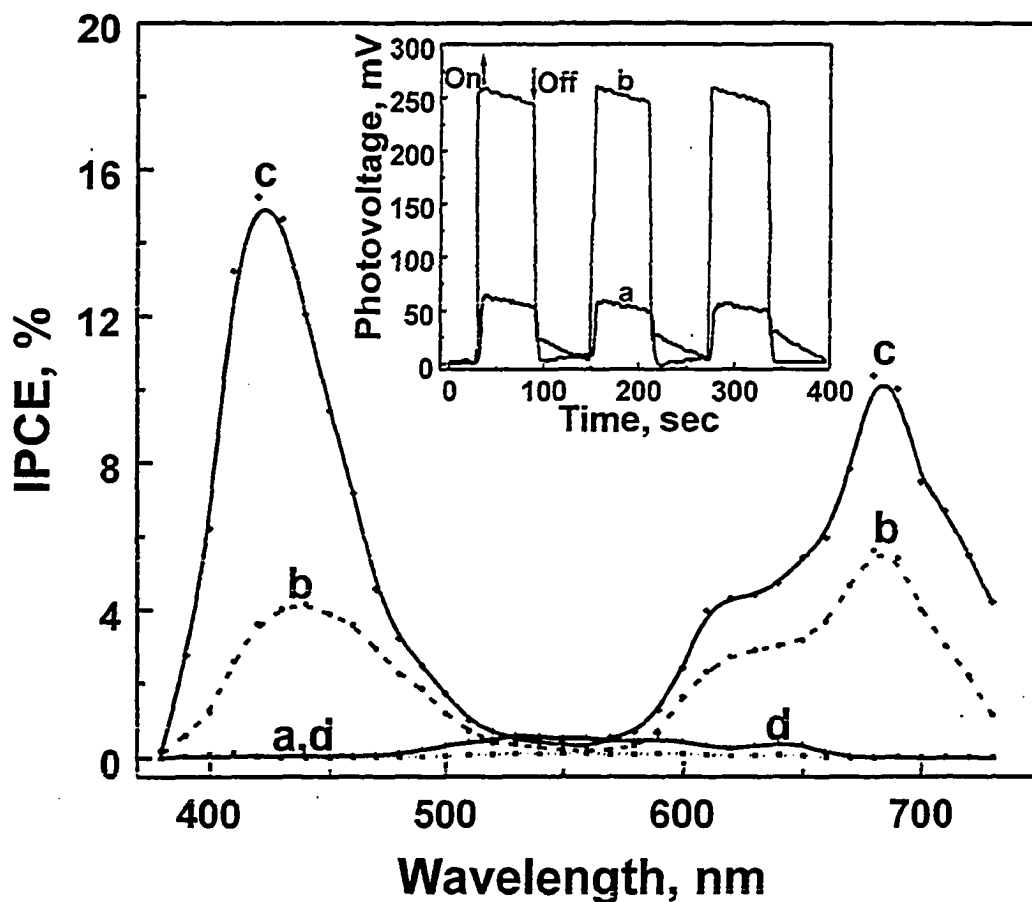


FIGURE 5.2: Photocurrent action spectra of (a) OTE/TiO₂, (b) OTE/TiO₂/Chla, (c) OTE/TiO₂/Au/Chla and (d) OTE/TiO₂/Chla/Au electrodes. Electrolyte: LiI (0.5 M) and I₂ (0.01 M) in acetonitrile. The inset shows the photovoltage response to on-off cycles of visible light illumination ($\lambda > 455$ nm) of (a) OTE/TiO₂/Chla and (b) OTE/TiO₂/Au/Chla electrodes

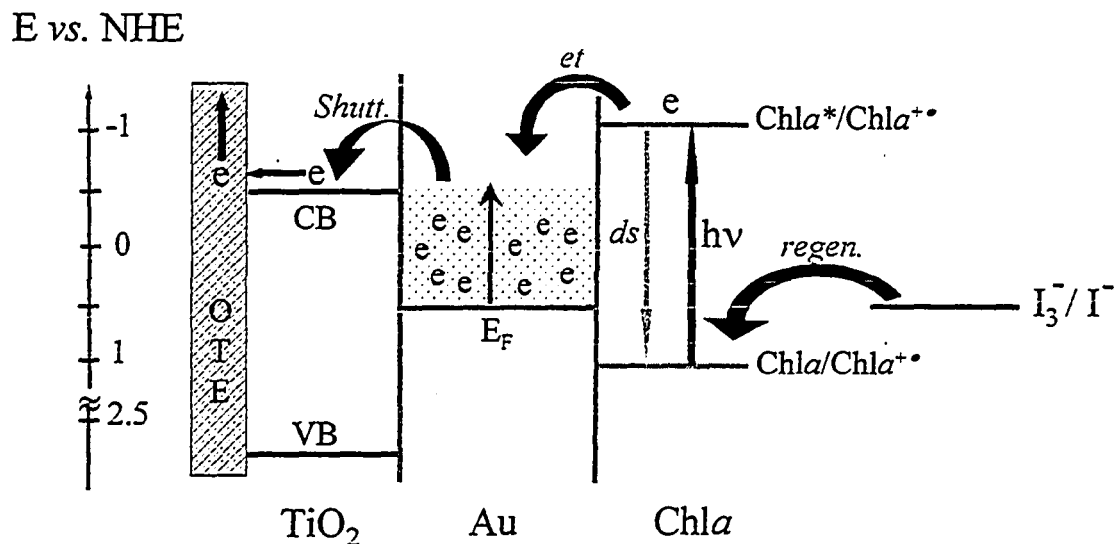


FIGURE 5.3: Energy level diagram and mechanism of photocurrent generation in the photoelectrochemical cell using OTE/ TiO_2 / Au / Chla as photoanode. CB and VB are, respectively, the conduction and valence bands of TiO_2 ; other terms have been defined.

CHAPITRE 6

Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation

publié dans la revue

The Journal of Physical Chemistry B

2004, 108 (44), 17015-17018

Soumis le 14 Septembre 2004

Accepté le 28 Octobre 2004

**Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A
Prompt Response to Visible-Light Irradiation**

by

**Saïd Barazzouk,[#] Surat Hotchandani,[#] K. Vinodgopal,[†] and Prashant V.
Kamat^{*}**

Radiation Laboratory, and Department of Chemical and Biomolecular
Engineering University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46530-0579

and

Groupe de Recherche en Biologie Végétale, Université du Québec à Trois-
Rivières, Trois-Rivières, Qc, G9A 5H7, Canada

^{*} Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: pkamat@nd.edu.

[#] Permanent address: Groupe de Recherche en Biologie Végétale, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-rivières, Québec, Canada G9A 5H7.

[†] Permanent address: Department of Chemistry, Indiana University, Northwest, Gary, IN 46408.

6.1 Résumé

Les films de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) déposés électrophorétiquement sur des électrodes optiquement transparentes sont photoélectrochimiquement actifs et génèrent du photocourant lors d'excitation par une lumière visible. Une faible efficacité de conversion des photons en courant électrique de l'ordre de 0,15 % suggère que la majorité des porteurs de charges sont perdus à cause du processus de recombinaison. Les expériences de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde confirment la séparation des charges suite à l'excitation des SWCNT par l'impulsion laser. La relaxation des porteurs de charges photogénérés dans le SWCNT vers la plus basse énergie interdite se produit dans ~ 1 ps.

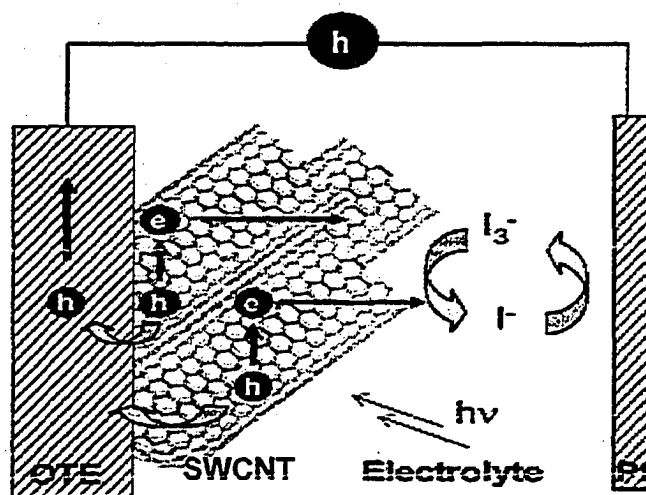
6.2 Abstract

Electrophoretically deposited single-wall carbon nanotube (SWCNT) films on optically transparent electrodes are photoelectrochemically active and generate photocurrent upon visible excitation. A low photon-to-current conversion efficiency of 0.15% suggests that most of the photogenerated charge carriers are lost in the recombination process. Time-resolved transient absorption experiments confirm the charge separation following the laser-pulse excitation of SWCNTs. Relaxation of photogenerated charge carriers in the SWCNT to the lowest energy gap occurs in ~ 1 ps.

6.3 Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) are gaining prominence in a variety of disciplines.¹ They are potential components in electronic devices and catalytic applications.²⁻⁵ The photoresponse of carbon nanotubes filaments has been demonstrated by demonstrating the elastic response of the aligned bundles between two metal electrodes.⁶ Avouris et al.⁷ monitored hot carrier luminescence from ambipolar CNT field-effect transistors. The holes and electrons injected via external circuit produced emission resulting from electron-hole ($e-h$) recombination. The recent report of band-gap fluorescence from a semiconducting single-wall carbon nanotube (SWCNT) sample rich in individual nanotubes has made it possible to correlate optical properties with individual tube species as a result of their well-defined optical transitions.^{8,9} Spectroscopic studies have demonstrated that the relaxation of electrons and holes to the fundamental band edge occurs within 100 fs after photoexcitation of the second van Hove singularity of a specific tube structure.¹⁰

Spatial confinement of these charge carriers within the nanotubes leads to the Coulombic coupling of excited electrons and holes to create strongly bound excitons.¹¹⁻¹³ Spataru et al.¹⁴ used an *ab initio* many-electron Green's function approach to determine the $e-h$ interaction effects on the optical spectra of small-diameter nanotubes. Based on these calculations, they predict that the excitons are bound by ~ 1 eV in the semiconducting tubes and by ~ 100 meV in the metallic tubes. These excitons decay via radiative relaxation or by creating $e-h$ pairs within the band structure. Based on the difference between the intensity dependence of emission decay and transient absorption recovery, Ma et al.¹⁰ concluded that a branching of emission and charge separation/trapping follows the photoexcitation. The obvious question is whether one can suitably collect these photoinduced charge carriers for photocurrent generation, similar to the photovoltaic application of other semiconductors (see Scheme 6.1).



Scheme 6.1 SWCNT-based photoelectrochemical cell

We recently reported the assembly of solubilized CNTs into linear bundles at high dc field (>200 V/cm) and their deposition as a film at lower dc field (~ 100 V/cm).¹⁵ We now report here an important photovoltaic property that characterizes the *p*-type semiconducting nature of carbon nanotubes. The photoelectrochemical effect described here involves photoinduced charge separation and collection of charges at the conducting electrode surface to generate photocurrent.

6.4 Experimental section

Purified SWCNTs prepared by the electric arc method (from SES Research) were solubilized by mixing with tetraoctylammonium bromide (TOAB) in tetrahydrofuran (THF) (10 mg of CNTs and 0.13 g of TOAB in 25 mL of THF). Sonication of the mixture for 20-30 min yields a stable dark suspension. This suspension was washed with THF, using several cycles of centrifugation and resuspension. Electrophoretic deposition was performed by subjecting the solubilized CNT suspension in THF to a dc electric field.¹⁵ Two conducting glass electrodes were kept ~5 mm apart in a quartz cuvette and a dc field of 100 V/cm was applied. (Note that, at higher applied voltages, the CNTs assemble into linear bundles that extend across the space between the two electrodes.) The two stages of solubilization and electrophoretic deposition of CNTs on a conducting glass electrode (referenced as the optically transparent electrode, OTE) are illustrated in Figure 6.1. The movie included in the Supporting Information shows a real-time deposition of solubilized CNTs from solution onto a positively charged electrode. The time scale and the movement of SWCNT toward the positive electrode can be visualized through this movie. It is important to keep the applied field at <100 V/cm. At higher fields, the SWCNT align themselves parallel to the field instead of electrodeposition.

The transmission electron microscopy (TEM) micrograph shows that the solubilized SWCNTs are still in the form of bundles with a diameter of ~50 nm. We expect them to be in the aggregated form when they are assembled as a film on the OTE. The electrophoretically deposited SWCNT films were robust and can be washed with solvent. They are suitable for electrical or electrochemical measurements. The absorption spectrum of the CNT suspension in THF shows the typical broad featureless absorption in the UV extending into the near-IR region. The same absorption features are retained in the CNT film cast on a conducting glass surface or on a nanostructured SnO₂ surface (Figure 6.2, inset).

6.5 Results and discussions

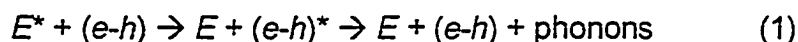
Figures 6.2 and 6.3 show the photoresponse of CNT film in a photoelectrochemical cell. After excitation using visible light ($\lambda > 400$ nm), we observe a prompt generation of photocurrent. The maximum photocurrent and photovoltage observed in these experiments were $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 12 mV, respectively. The maximum incident photon conversion efficiency (IPCE) is only $\sim 0.15\%$ at 410 nm. Although these values are small, compared to many nanostructured semiconductor films, the photoelectrochemical effects are reproducible and stable currents can be drawn in the presence of a redox couple (e.g., I^-/I_3^-). The photoresponse extends up to the red region and follows the broad absorption trend.

In Figure 6.2, we also compare the incident photon to photocurrent efficiency (IPCE) of CNT films cast on plain OTE and OTE films modified with SnO_2 colloids. Casting a layer of SnO_2 on an OTE increases the surface area for collecting photogenerated charges at the electrode surface. As a result of the increased electrode surface area, we see an enhancement of a factor of ~ 3 in the photocurrent. Direct interaction between SnO_2 and the SWCNT could also be a factor for driving away the charge carriers to the collecting surface. We are currently investigating the interaction between SWCNTs and various semiconductor systems.

The cathodic current generation at a CNT film is indicative of the mechanism that the photogenerated holes are collected at the OTE surface and transported to the counter electrode via an external circuit. The regenerative I_3^-/I^- redox couple facilitates the scavenging of charges at the electrode surfaces and thus enables the delivery of steady photocurrent. The observation of cathodic photocurrent further supports the notion that CNTs possess *p*-type semiconducting properties. The energetics of the conduction and valence bands, as illustrated by the van Hove singularities, is shown in Figure 6.4.¹⁶ The

transition energies corresponding to the C_1-V_1 and C_2-V_2 transitions appear in the near-IR and red region, respectively.

Photoexcitation of the nanotubes generates $e-h$ pairs within this band structure. Columbic interaction between spatially confined charge carriers results in the formation of strongly bound excitons. These excitons eventually relax via intraband transitions to the low-lying C_1 and V_1 level of the fundamental gap to produce a second sub-band-gap exciton or unbound $e-h$ pairs (reaction 1):¹⁰



where E represents excitons, the asterisk (*) denotes the excited species, and e and h respectively are electrons and holes that create the charge-separated state. The ionization of excitons to create the charge-separated state becomes an important process to tap into photocurrent generation. As the holes are driven away to the collecting electrode surface, the electrons are scavenged by the redox couple, thus producing the cathodic current.

We further probed the charge separation in these nanotubes by subjecting the TOAB-capped SWCNT suspension in THF to 387-nm laser pulse excitation using a Clark model MXR-2010 laser system and an Ultrafast Systems detection setup. The representative transient absorption spectra and the kinetic trace at 700 nm are shown in Figure 6.5. The photoexcitation of the laser pulse results in the bleaching of SWCNT in the red region. The broad band of bleaching essentially arises from the diversity of tube diameters, chiral angle, and aggregation of nanotubes. Similar bleaching and recovery kinetics have also been observed for the SWCNT films cast on OTE.

The bleaching in the visible region, which corresponds to the C_2-V_2 transition, recovers in ~ 1 ps as the bound $e-h$ pairs or excitons are relaxed to

the low-lying C_1-V_1 state. The dynamics of the transient bleaching recovery and the decay of the emission in the infrared arising from the charge recombination in the fundamental gap have been studied recently by Ma et al.¹⁰ They observed that the $e-h$ pairs accumulate in the fundamental gap (C_1-V_1) and their lifetime (10-100 ps) is dependent on the excitation intensity. Based on the difference between the emission decay and transient absorption recovery, these researchers noted the involvement of charge trap states as the additional contributing factors responsible for electronic transitions. Presence of such surface states are likely to stabilize the photogenerated charge carriers and contribute to the overall photocurrent generation. Such longer charge separation is crucial for increasing the probability of charge collection at the electrode surface. The fact that the photopotential continues to exhibit a slow increase for several seconds further supports the involvement of trap sites.

Note that most of the CNTs exist as bundles in the film. No doubt such bundling phenomenon is expected to decrease the lifetime of excitons. The fact that we observe transient bleaching and a recovery under laser-pulse excitation that is comparable to that observed in THF suspension shows that there is a significant fraction of the nanotubes with minimal intertube interactions in the excited state. Previous observation of photoconductivity and photoinduced alignment of nanotube bundles also support the ability to undergo photoinduced charge separation.

6.6 Conclusion

In summary, we have shown that electrophoretically deposited SWCNT films are photoactive and generate photocurrent under excitation by visible light. Ultrafast transient absorption studies confirm the charge separation in CNTs upon optical excitation. By minimizing the intertube interactions, it should be possible to improve the photoelectrochemical performance. Furthermore, CNTs should also serve as a support to anchor other semiconductor nanomaterials (e.g., CdS and CdSe) and facilitate photoinduced charge separation and charge transport in the composite film.

6.7 Acknowledgment

The research described herein was supported by the Office of Basic Energy Science of the Department of the Energy. S.B. and S.H. acknowledge the support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. This is contribution NDRL-4540 from the Notre Dame Radiation Laboratory.

6.8 Supporting information available

The movie shows an electrophoretic deposition process for casting SWCNT film on a conducting glass electrode. As the SWCNT from the suspension is driven to the positive electrode, the solution between the two electrodes becomes transparent. Transient absorption time profiles obtained following the laser-pulse excitation of the SWCNT film is also included. These materials are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

6.8.1 Transient absorption of SWCNT film recorded following laser pulse excitation

Figure 6.6 shows the time-resolved transient absorption spectra of a SWCNT film cast on an optically transparent electrode. The bleaching and its recovery at 590 nm was recorded using 387-nm laser pulse excitation (pulse width 150 fs). The traces were recorded with forward (solid circles) and reverse scan (open circles) of the probe pulse. The reproducibility of the two traces confirmed the transient recovery. The recovery consists of a fast component (laser pulse limited) and a slow component (~15% decay at longer times). The close packing of the SWCNT in the film is likely to enhance the annihilation of the excited state and enhance the rate of recovery of the signal.

6.9 References

- (1) Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A. *Science* **2002**, 297, 787.
- (2) Ouyang, M.; Huang, J. L.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1018.
- (3) Zhou, O.; Shimoda, H.; Gao, B.; Oh, S. J.; Fleming, L.; Yue, G. Z. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1045.
- (4) Ajayan, P. M.; Zhou, O. Z. Carbon Nanotubes. *Top. Appl. Phys.* **2001**, 80, 391.
- (5) Dai, H. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035.
- (6) Zhang, Y.; Iijima, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3472.
- (7) Freitag, M.; Perebeinos, V.; Chen, J.; Stein, A.; Tsang, J. C.; Misewich, J. A.; Martel, R.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1063.
- (8) O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J. P.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science* **2002**, 297, 593.
- (9) Weisman, R. B.; Bachilo, S. M.; Tsyboulski, D. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, 78, 1111.
- (10) Ma, Y. Z.; Stenger, J.; Zimmermann, J.; Bachilo, S. M.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 3368.
- (11) Ando, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, 66, 1066.
- (12) Kane, C. L.; Mele, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 207401.
- (13) Pedersen, T. G. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 073401..
- (14) Spataru, C. D.; Ismail-Beigi, S.; Benedict, L. X.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 017403.
- (15) Kamat, P. V.; Thomas, K. G.; Barazzouk, S.; Girishkumar, G.; Vinodgopal, K.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10757.
- (16) Odom, T. W.; Huang, J. L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2794.

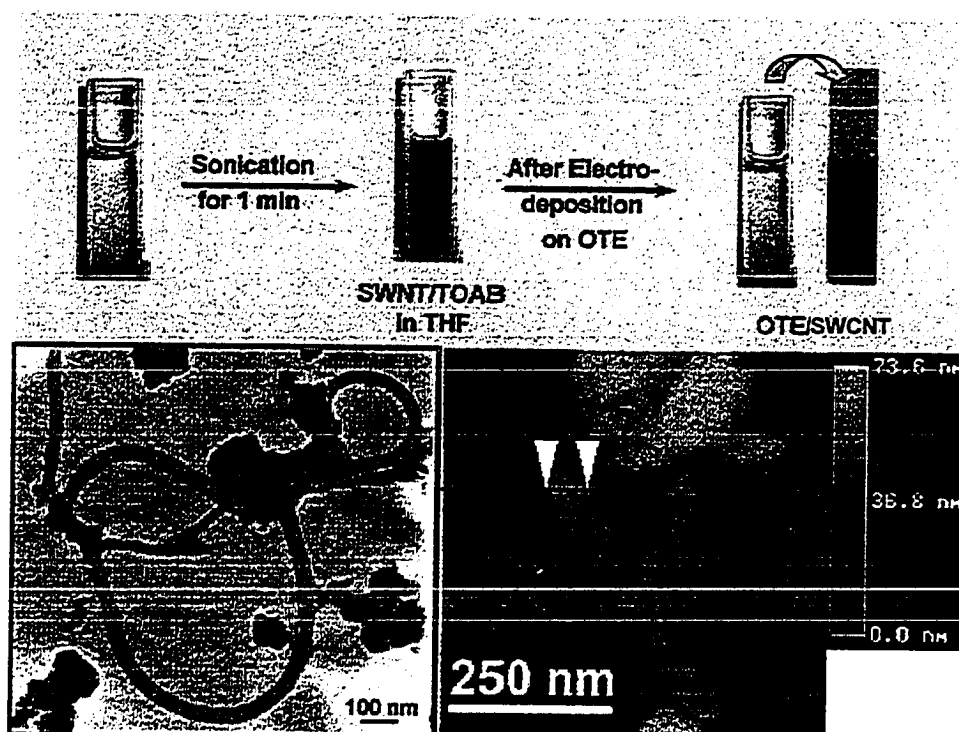


FIGURE 6.1: (Top) Solubilization and electrophoretic deposition steps involved for casting single-wall carbon nanotube (SWCNT) films on an optically transparent electrode (OTE). The panel in the bottom left-hand corner is a transmission electron microscopy (TEM) image of tetraoctylammonium bromide (TOAB)-capped SWCNT in tetrahydrofuran (THF), whereas that in the bottom right is an atomic force microscopy (AFM) image of a selected SWCNT bundle of electrodeposited film on the OTE/SnO₂.

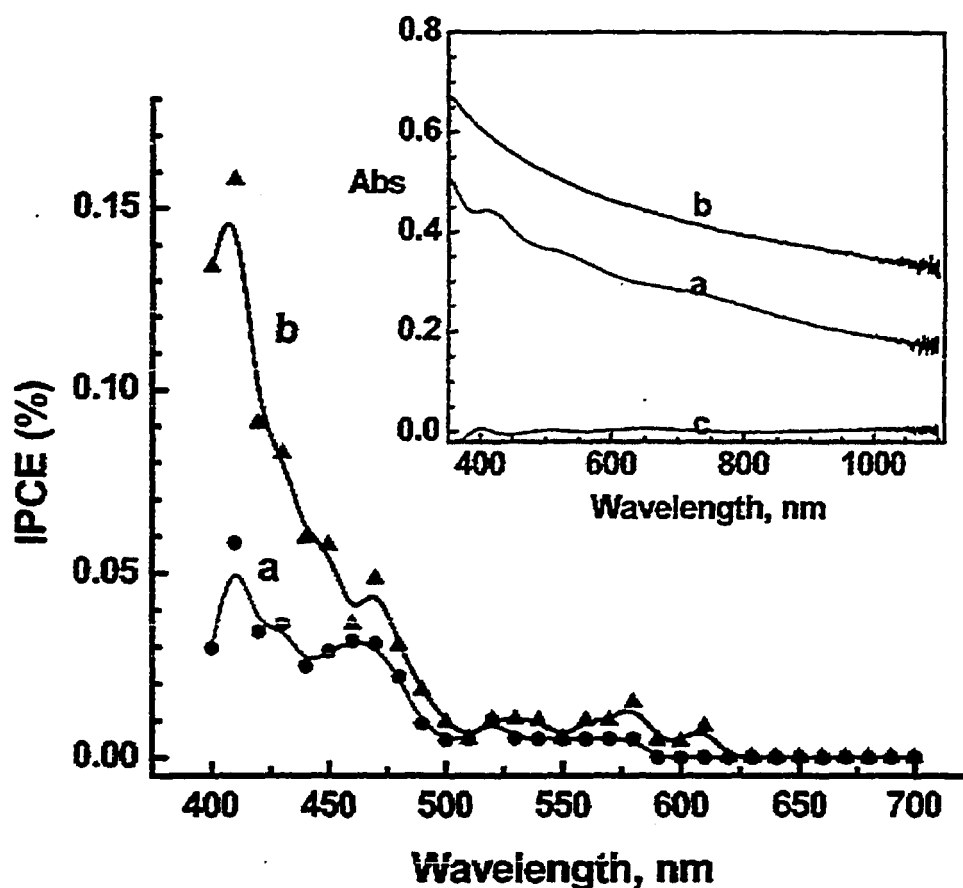


FIGURE 6.2: Photocurrent action spectra of (a) OTE/SWCNT and (b) OTE/SnO₂/SWCNT electrodes showing the incident photon to photocurrent efficiency (IPCE) at different excitation wavelengths. The counter electrode is platinum gauze, and the electrolyte is 0.5 M LiI and 0.01 M I₂ in acetonitrile. Inset shows the absorption spectra of SWCNT film cast by electrodeposition (50 Vdc) on an OTE electrode (curve a), OTE/SnO₂ electrode (curve b), and the OTE reference electrode (curve c).

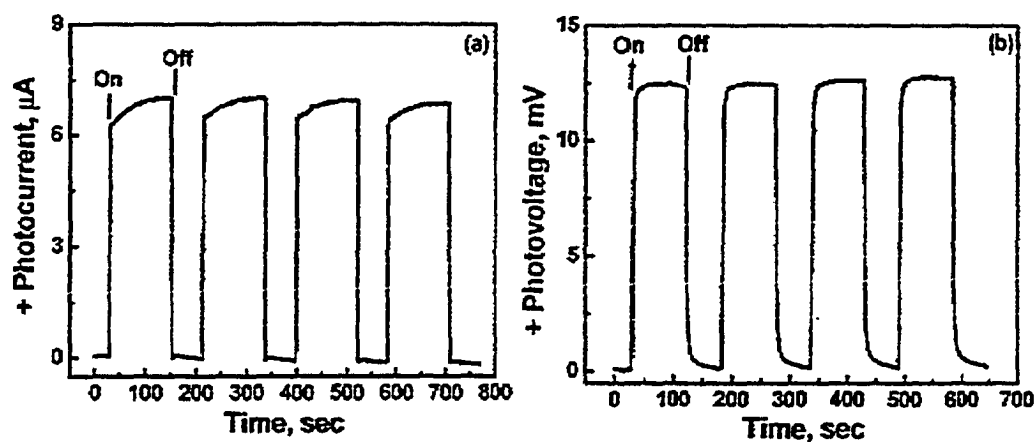


FIGURE 6.3: (a) Photocurrent and (b) photovoltage on-off cycles of OTE/SWCNT excited with visible light ($\lambda > 400$ nm, $P \sim 100$ mW/cm²). The electrolyte is 0.5 M LiI and 0.01M I₂ in acetonitrile, and the counter electrode (CE) is platinum gauze.

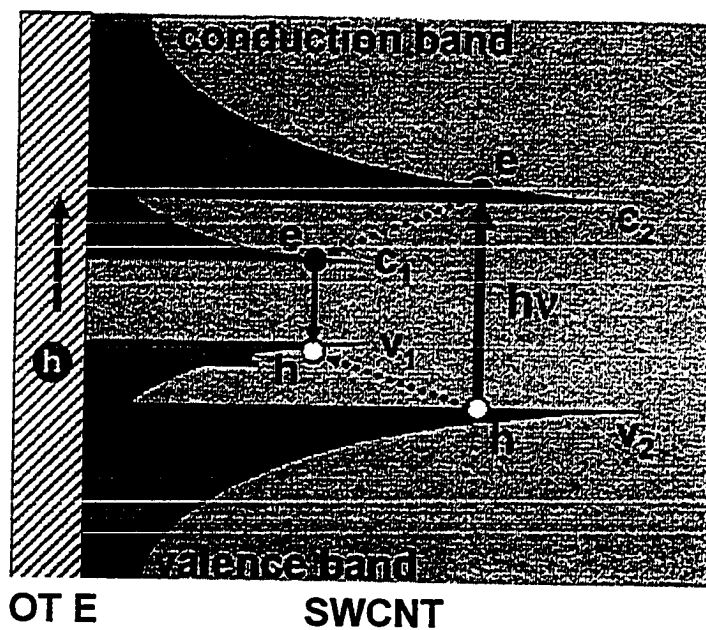


FIGURE 6.4: Schematic diagram illustrating the density of states of a single carbon nanotube. Photogenerated holes are captured at the collecting electrode surface, resulting in current generation in a photoelectrochemical cell.

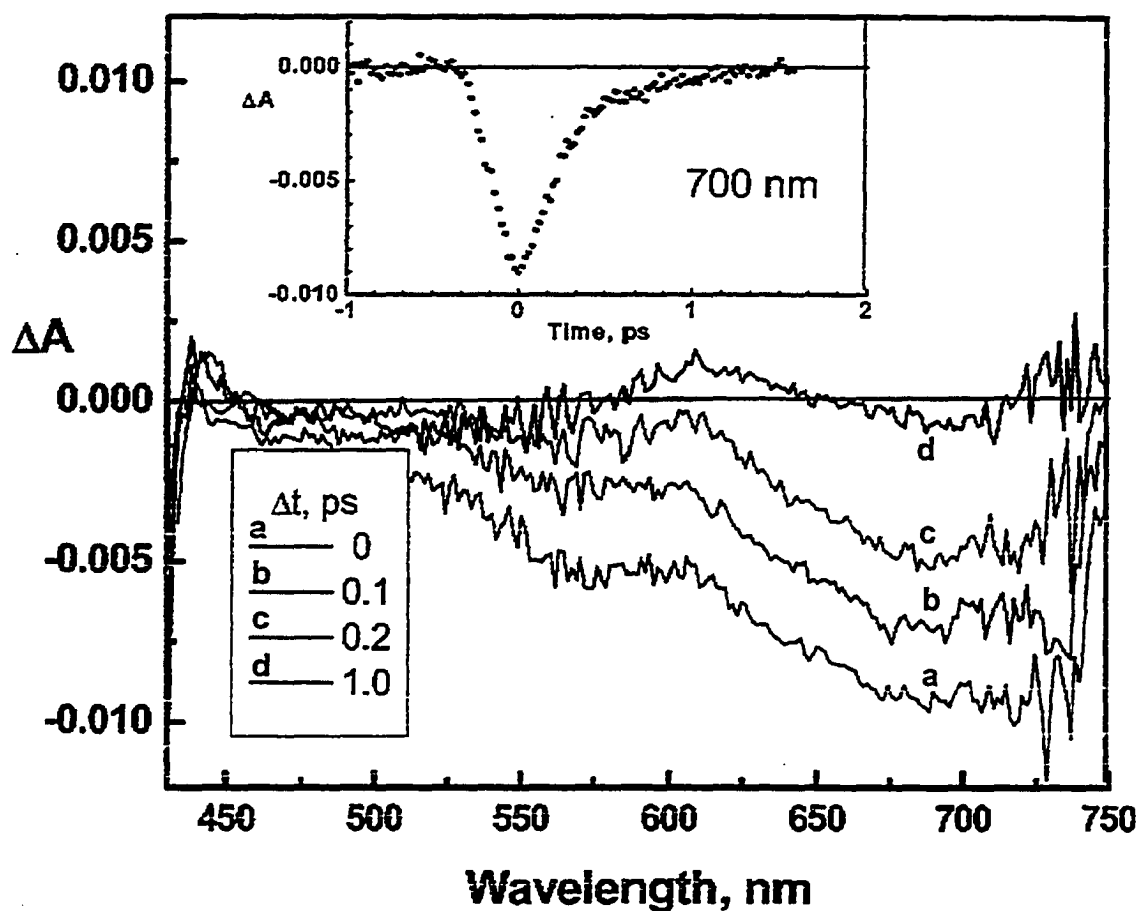


FIGURE 6.5: Time-resolved transient absorption spectra of a TOAB-capped SWCNT suspension in THF (flow cell) recorded using a 387-nm laser pulse (pulse width of 150 fs; $\Delta t = 0$ corresponds to the end of the pulse). Inset shows the bleaching recovery at 700 nm.

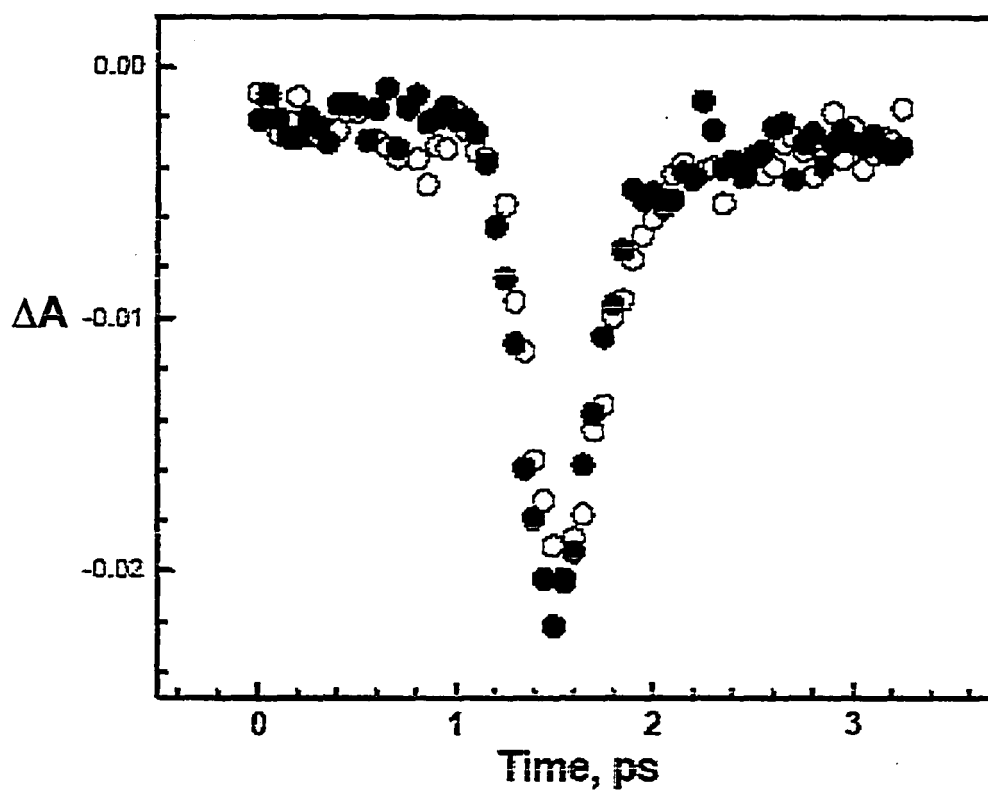


FIGURE 6.6: Time-resolved transient absorption spectra of a SWCNT film cast on an optically transparent electrode. The bleaching and its recovery at 590 nm was recorded using 387-nm laser pulse excitation (pulse width 150 fs). The traces were recorded with forward (solid circles) and reverse scan (open circles) of the probe pulse.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude des interactions et de la séparation des charges photoinduites dans la cellule photoélectrochimique (CPE) basée sur la photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins par des sensibilisateurs organiques et inorganiques suscite, depuis les années quatre-vingt-dix, l'intérêt des scientifiques partout dans le monde. Dans le but d'imiter le processus de photosynthèse selon lequel les plantes convertissent l'énergie lumineuse en énergie chimique, les systèmes nanostructurés (structures à l'échelle du nanomètre) basés sur les semiconducteurs colloïdaux se sont imposés rapidement. La cellule dite "cellule de Grätzel", basée sur une électrode de TiO_2 nanocristallin photosensibilisée par un complexe de ruthénium, Ru(II) , à grande efficacité de conversion (10-12%),¹ demeure la source d'inspiration du présent travail avec ses différents volets. Dans ce qui suit, nous allons faire une analyse sommaire des résultats obtenus lors de cette thèse et nous présenterons aussi les perspectives potentielles de la recherche.

7.1 Étude des interactions entre la Chla et les nanoparticules d'or (AuNP)

Le premier but de nos travaux^{2,3} était d'étudier les interactions et le transfert des charges photoinduites entre les molécules fluorescentes de la chlorophylle-a (Chla) et les nanoparticules d'or (AuNP). La compréhension de la nature de ces interactions nous a permis de concevoir une nouvelle cellule photoélectrochimique (CPE) fabriquée avec de la Chla et des AuNP. Cette CPE peut être considérée comme "hybride" puisqu'elle utilise les molécules organiques de la Chla et les nanoparticules métalliques d'or possédant ainsi de nouvelles propriétés photophysiques. Les résultats présentés aux chapitres 4 et

5 montrent clairement que les AuNP acceptent et transportent efficacement les électrons vers d'autres espèces confirmant ainsi leur rôle bénéfique dans l'augmentation de la séparation des charges photoinduites dans le système AuNP-Chla.

7.1.1 Interactions à l'état fondamental entre la Chla et les AuNP

La figure 4.3 représentant les spectres d'absorption d'une solution de Chla en présence de différentes concentrations de AuNP montre un léger déplacement bathochromique (vers les grandes longueurs d'ondes) des maximums d'absorption de la Chla. Ce déplacement de 5 nm a affecté particulièrement la bande *Soret* (433 → 438 nm), alors que la bande d'absorption Q (~ 665 nm) est restée presque inchangée. Cependant, la figure 5.1 qui représente les spectres d'absorption des films de Chla déposés sur le film OTE/TiO₂ et sur le film OTE/TiO₂/AuNP montre un déplacement hypsochromique (vers les courtes longueurs d'ondes) des maximums d'absorption de la Chla dans le film OTE/TiO₂/AuNP/Chla comparé à celui du film OTE/TiO₂/Chla. Ce déplacement de 20 nm a affecté cette fois la bande d'absorption Q, alors que la bande d'absorption *Soret* (~ 433 nm) est restée presque inchangée. En général, on peut attribuer ces déplacements spectraux aux interactions qui existent entre les molécules de la Chla et les nanoparticules d'or. Cependant on n'a pas pu connaître les raisons à l'origine du changement de la nature et de l'amplitude du déplacement spectral, c'est-à-dire, pourquoi en solution la Chla a présenté un faible déplacement bathochromique en présence des AuNP, alors qu'à l'état solide (film) elle a présenté un important déplacement hypsochromique? Toutefois, on peut dire que le changement de la nature et de l'amplitude du déplacement spectral est directement lié à la nature de l'environnement (solution ou film) autour des molécules de la Chla.

Signalons aussi que la nature de l'association entre la Chla et les AuNP n'est pas encore claire ($K_{\text{ass}} (\text{Chla-AuNP}) = 10^4 \text{ M}^{-1}$). Cependant, nous croyons

que les AuNP qui sont chargées négativement, à cause de l'agent réducteur NaBH_4 utilisé durant leur synthèse,⁴ peuvent se lier avec la Chla via son atome central de magnésium qui est coordinativement insaturé.^{5,6} Alors, une étude détaillée du système Chla-AuNP à l'aide de la spectroscopie FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) serait d'une importance cruciale car elle nous permettra de déterminer avec précision la nature de l'association entre la Chla et les AuNP.

7.1.2 Interactions entre la Chla excitée et les AuNP

Nous avons montré que les interactions entre les molécules excitées de la Chla et les AuNP produisent une forte diminution de la fluorescence de la Chla. À l'aide d'une étude détaillée de l'atténuation de la fluorescence d'une solution de la Chla en présence des AuNP, nous avons démontré que cette atténuation est due principalement à un processus de transfert d'électrons à partir de la Chla excitée vers les AuNP. Par ailleurs, nous avons démontré récemment l'existence d'un processus de transfert d'électrons entre des molécules excitées de pyrène et les nanoparticules d'or.^{7,8} Dans la présente étude, le processus de transfert d'électrons a été facilité, premièrement, par la présence d'une différence d'énergie entre le potentiel redox de l'état excité de Chla (-1.1 V vs. NHE) et le niveau d'énergie de Fermi des AuNP (+ 0.5 V vs. NHE) constituant ainsi une force motrice adéquate pour ce transfert d'électrons. En plus, l'association favorable entre les AuNP et les molécules de Chla, révélée par la grande valeur de la constante d'association $K_{\text{ass}} (\text{Chla-AuNP}) = 10^4 \text{ M}^{-1}$, représente une seconde condition qui facilite davantage ce transfert d'électrons entre les Chla excitées et les AuNP. Cependant, à cause de la présence d'un faible chevauchement spectral entre le spectre d'absorption des AuNP et le spectre de fluorescence de la Chla, la possibilité de présence d'un processus de transfert d'énergie entre les AuNP et la Chla ne peut être exclue. En effet, dans une étude récente, Fan *et al.* ont montré que le processus de transfert d'énergie joue un rôle important dans l'atténuation de la fluorescence d'un polymère

cationique par des nanoparticules d'or.⁹ Toutefois, les résultats de notre étude confirment que le processus de transfert d'électrons est le principal processus responsable de l'atténuation des états excités de la Chla en présence des AuNP.

7.1.3 Les AuNP comme accepteurs d'électrons

Nous avons par la suite démontré, à travers une étude spectroélectrochimique, la capacité des AuNP à accepter des électrons. Dans cette partie du travail nous avons étudié les variations de l'intensité de fluorescence d'un film de Chla déposé sur un film de AuNP (OTE/AuNP/Chla). Nous avons constaté une atténuation quasi-totale de l'intensité de la fluorescence d'un film de Chla adsorbé sur un film de AuNP. Cependant, l'application de différents potentiels électrochimiques négatifs externes sur le film OTE/AuNP/Chla nous a permis de restaurer plus de 90% de la fluorescence de la Chla. Cette restauration d'émission est due principalement à la capacité remarquable des AuNP à accepter des électrons. Lors de l'application de potentiels négatifs externes sur l'électrode OTE/AuNP/Chla, les AuNP accumulent les électrons, ce qui a pour résultat l'augmentation de leur niveau d'énergie de Fermi en créant ainsi une sorte de barrière d'énergie pour les électrons en provenance des molécules excitées de Chla. Ceci supprime le processus de transfert d'électrons à partir de la Chla excitée vers les AuNP, et conduit par conséquent à la restauration de la fluorescence du film de la Chla. Cette propriété d'accumulation d'électrons par les AuNP a été démontrée par plusieurs chercheurs.^{10,11} Notre travail montre également qu'il est possible de moduler l'intensité de fluorescence des molécules fluorescentes qui sont attachées ou adsorbées sur la surface des AuNP à l'aide de potentiels électrochimiques externes.

7.1.4 Les AuNP comme transporteurs d'électrons

Au chapitre 4 nous avons montré la capacité des AuNP à transporter des électrons vers d'autres espèces à l'aide de la technique de photolyse par éclairs laser dans le domaine de la nanoseconde. Dans cette étude nous avons utilisé la molécule de fullerène (C_{60}) qui est connue par sa grande capacité d'accepter les électrons et de former un radical anion très stable qui absorbe dans la région du proche infrarouge avec un maximum vers 1070 nm.

Dans la première expérience de photolyse par éclairs laser, le spectre d'absorption transitoire d'une solution de Chla en présence de C_{60} a révélé la formation de l'état triplet de la Chla avec un maximum d'absorption vers 460 nm, alors qu'aucune nouvelle bande d'absorption caractéristique d'espèce transitoire, tel que le radical cation de Chla ou bien le radical anion de C_{60} , n'a été observée. Nous avons attribué l'absence de ces espèces transitoires à la présence d'une forte réaction de recombinaison entre ces espèces. Nous avons par la suite répété la même expérience mais en présence des nanoparticules d'or. Cette fois, le spectre d'absorption transitoire d'une solution de la Chia en toluène contenant le C_{60} et les AuNP a montré, en plus de la bande d'absorption caractéristique de l'état triplet de la Chla, une nouvelle bande d'absorption dans la région de l'infrarouge avec un maximum au alentour de 1070 nm. Cette bande d'absorption est caractéristique du radical anion de la molécule de fullerène, $C_{60}^{\bullet-}$. L'apparition du radical anion du fullerène dans ce cas, est due principalement à la présence des AuNP. En effet, la Chla excitée injecte un électron de son état excité dans les AuNP qui assurent son transport rapide vers le C_{60} , conduisant ainsi à la formation du radical anion de C_{60} et à la stabilité du radical cation de la Chla. Cependant, nous n'avons pas réussi à détecter la bande d'absorption du radical cation de la Chla dans la région du visible (450-550 nm) puisque ce dernier absorbe dans la même région où l'état triplet de la Chla absorbe fortement. Ainsi, cette étude démontre clairement le rôle important des AuNP comme transporteur (médiateur) d'électrons.

7.2 Cellule photoélectrochimique à base de la Chla et des AuNP

Dans le cinquième chapitre, nous avons exploité les propriétés intéressantes des nanoparticules d'or (AuNP) comme étant de bons accepteurs et transporteurs d'électrons afin de construire une cellule photoélectrochimique efficace à base de la Chla et des AuNP. Le but de l'utilisation des AuNP est de diminuer le processus néfaste de recombinaison des charges photoinduites par l'augmentation de la séparation entre ses dernières. Ce processus de recombinaison est considéré comme étant le principal facteur responsable de la diminution de l'efficacité de la CPE basée sur la photosensibilisation. D'autres tentatives visant à diminuer ce processus de recombinaison ont été réalisées par notre groupe en utilisant le principe de semiconducteur couplé.¹²⁻¹⁴

Nous avons évalué le rôle bénéfique des AuNP dans l'augmentation de la séparation des charges photoinduites dans la CPE à base de la Chla en construisant dans une première étape deux CPE. Les deux électrodes suivantes ont constitué les photoanodes de ces CPE : OTE/TiO₂/Chla et OTE/TiO₂/AuNP/Chla. Les résultats des expériences photoélectrochimiques que nous avons menées sur ces CPE ont montré qu'une meilleure réponse, en termes d'une meilleure efficacité de génération du photocourant (IPCE) et d'un taux de recombinaison moindre, est obtenue avec la CPE utilisant l'électrode OTE/TiO₂/AuNP/Chla comme photoanode (IPCE = 16%), comparée à celle n'ayant pas de AuNP (IPCE = 4 %). Nous avons aussi confirmé l'implication des AuNP dans cette amélioration de la performance de la CPE à base de la Chla en construisant une autre CPE dont la photoanode avait la configuration suivante : OTE/TiO₂/Chla/AuNP. Cette dernière CPE a montré une très faible efficacité de génération de photocourant (IPCE < 1%). Cette faible efficacité est due à l'injection simultanée des électrons à partir de la Chla excitée dans deux directions opposées, c'est-à-dire, dans le TiO₂ et les AuNP. Ainsi, les électrons injectés dans le TiO₂ atteignent l'électrode collectrice OTE en produisant du photocourant, alors que les électrons injectés dans les AuNP n'ont aucune

chance d'atteindre OTE. Par conséquent, ces électrons sont perdus, ce qui a pour résultat direct la faible efficacité de génération de photocourant. En outre, ce résultat a montré l'importance de l'emplacement du film de AuNP dans cette CPE afin de maintenir son fonctionnement efficace.

Nous avons évalué davantage le rôle des AuNP dans le processus de transport des électrons dans ces CPE en étudiant les variations de leur photocourant (I) en fonction de potentiel externe appliqué (V); caractérisation I - V . Les courbes I - V des CPE utilisant OTE/TiO₂/AuNP/Chla comme photoanode ont montré de grandes valeurs du potentiel-à-zéro-courant (V à $I = 0$) comparées aux valeurs obtenues à l'aide des CPE sans AuNP, c'est-à-dire, les CPE utilisant OTE/TiO₂/Chla comme photoanode (figure 4.7B). Cette augmentation du potentiel-à-zéro-courant (~ 150 mV) est due principalement à la présence des AuNP qui facilitent le transport des électrons entre la Chla et le TiO₂ en les acceptant et en les donnant rapidement au TiO₂, ce qui a contribué efficacement à la diminution du processus de recombinaison des charges.

7.3 Cellule photoélectrochimique à base de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT)

Au chapitre 6, nous avons mené une étude systématique et originale sur des cellules photoélectrochimiques (CPE) à base de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT). Ce type de CPE, à notre connaissance, est le premier de son genre qui utilise des films SWCNT comme photoanode. Dans la première étape de ce travail le défi que nous avons confronté était la solubilisation des SWCNT dans un solvant organique. Les SWCNT sont connus par leur grande insolubilité à cause de leur structure et de l'absence de groupements fonctionnels sur leur surface.¹⁵ Nous avons par conséquent adopté une nouvelle approche que nous avons développée dans notre laboratoire afin de solubiliser ces SWCNT. Nous avons effectivement réussi à les solubiliser par l'utilisation du bromure de tétraoctylammonium (TOAB), et cela grâce à l'attachement de ce

dernier aux SWCNT via des interactions hydrophobiques de ses chaînes alkyles.^{16,17} Nous avons par la suite caractérisé la suspension des SWCNT en THF à l'aide de la microscopie électronique à transmission. Le micrographe obtenu a révélé que les SWCNT existent sous forme de cordes dont le diamètre est de l'ordre de 50 nm.

Dans la seconde étape, nous avons fabriqué et caractérisé des CPE à base de SWCNT. Pour ce faire, nous avons assemblé les SWCNT sous forme de films sur l'électrode OTE ainsi que sur l'électrode OTE/SnO₂. Les micrographes de ces films, prises par la microscopie à force atomique, ont révélé que les films de SWCNT sont aussi formés de cordes dont le diamètre est de l'ordre de 50 nm. Les mesures photoélectrochimiques ont démontré que la CPE utilisant OTE/SnO₂/SWCNT comme photoanode a généré un photocourant trois fois plus grand que celui généré par la cellule sans SnO₂. Le rôle bénéfique des nanoparticules semiconductrices SnO₂ est dû principalement à la grande porosité de leur film et leur participation dans le processus de transport de charges photoinduites. Ces CPE à base de SWCNT ont généré un photocourant cathodique indiquant ainsi que les trous sont collectés dans le circuit externe. Ce photocourant cathodique supporte davantage l'idée selon laquelle les nanotubes de carbone possèdent des propriétés de semiconducteurs de type-p. Lors de l'excitation des SWCNT avec la lumière visible, des paires électron-trou (e-h) sont générées dans leurs bandes d'énergies (C₂ et V₂). L'interaction coulombienne entre les porteurs des charges photogénérés qui sont confinés dans l'espace des SWCNT conduit à la formation d'excitons (paires électron-trou) fortement liés. Ces excitons relaxent par la suite, via des transitions intrabandes, vers les niveaux de basses énergies (C₁ et V₁) du gap fondamental de SWCNT en produisant ainsi un second exciton sub-bandgap. L'ionisation de ces excitons devient par conséquent le processus le plus important qui contrôle la génération du photocourant dans ces CPE à base de nanotubes de carbone. Ainsi, les trous photogénérés sont transportés vers l'électrode collectrice OTE, alors que les électrons sont

récupérés par le couple redox de l'électrolyte et par conséquent un photocourant cathodique est produit.

Enfin, le développement des sources lasers femtoseconde permet de réaliser des études résolues en temps des processus fondamentaux entrant en jeu lors des différentes étapes de la relaxation (par exemple : relaxation inter sous-bandes et recombinaison radiative et non-radiative au niveau du gap). En effet, cette technique de la photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde ($\lambda_{\text{ex}} = 387 \text{ nm}$, largeur d'impulsion = 150 fs) nous a permis de sonder la séparation des charges dans ces nanotubes de carbone. Ainsi, les spectres d'absorption transitoire de SWCNT, en solution THF et sous forme de film, ont montré une large bande de blanchiment centrée à 700 nm qui corresponde à la transition C_2-V_2 . L'analyse du spectre temporel de ce blanchiment a révélé que ce dernier se rétablit rapidement dans $\sim 1 \text{ ps}$ suite à la relaxation des excitons vers l'état bas C_1-V_1 . Ma et ses collaborateurs ont récemment observé que les excitons sont accumulés au gap fondamental C_1-V_1 du SWCNT et que leur temps de vie (10-100 ps) dépend de l'intensité d'excitation.¹⁸ Ces chercheurs ont aussi souligné l'implication des états de piégeage des charges dans les transitions électroniques. La présence de tels états de surface semble être responsable de la stabilité des porteurs de charges photogénérées et contribue à la génération totale de photocourant. En effet, le photovoltage généré par les CPE à base de SWCNT montre une augmentation lente et continue pendant plusieurs secondes, ce qui confirme davantage l'implication des états de piégeage dans le processus photoélectrochimique.

Cette étude montre que les films de SWCNT sont photoactifs et génèrent du photocourant lorsqu'ils sont excités par une lumière visible. La photolyse par éclairs laser dans le domaine de la femtoseconde a confirmé que la séparation des charges à l'intérieur des nanotubes de carbone se produit très rapidement suite à leur excitation optique.

7.4 Perspectives de recherche

L'étude des cellules photoélectrochimiques (CPE) basées sur la photosensibilisation des semiconducteurs par des sensibilisateurs organiques et non-organiques est encore récente et de plus en plus attrayante. Ainsi, l'utilisation des nanomatériaux et le développement croissant du domaine des nanosciences ont ouvert de nouvelles perspectives de recherche intéressantes. Ces nanomatériaux peuvent améliorer davantage la performance des CPE, et en plus ils peuvent être utilisés pour d'autres applications en particulier dans la fabrication d'une nouvelle génération de senseurs : " les *nanosenseurs* ".

7.4.1 Cellules photoélectrochimiques efficaces à base de systèmes couplés

Les résultats présentés au chapitre 4 et 5 sont encourageants et incitent à des études plus poussées sur la morphologie des électrodes nanocristallines mais aussi à l'optimisation des paramètres expérimentaux. Dans cette perspective les résultats préliminaires que nous avons faits montrent que l'utilisation des AuNP ainsi que le couplage premièrement de deux semiconducteurs de niveaux d'énergie adéquats (ex. SnO_2 ($E_{\text{CB}} = 0 \text{ V vs. NHE}$) et TiO_2 ($E_{\text{CB}} = -0.5 \text{ V vs. NHE}$)) aident à diminuer davantage le processus de recombinaison des charges photoinduites, et deuxièmement de deux pigments organiques qui absorbent dans toute la région du visible et possédant des niveaux d'énergie adéquats (ex. Chla ($E^*_{\text{ox}} = -1.1 \text{ V vs. NHE}$) et la Rhodamine (Rh) ($E^*_{\text{ox}} = -1.8 \text{ V vs. NHE}$)) augmentent davantage la capacité d'absorption de la lumière visible par les CPE.

Ainsi, l'utilisation des AuNP et de l'approche du couplage permettra certainement d'augmenter la séparation des charges photoinduites, de réduire considérablement le processus néfaste de recombinaison et d'améliorer, par conséquence, la performance de ces CPE (figure 7.1).

Afin d'atténuer le processus de recombinaison des charges photoinduites dans les CPE, l'utilisation de semiconducteurs couplés a été proposée comme solution par plusieurs chercheurs¹⁹⁻²³ et par notre groupe.^{13,14} Nous avons montré que les performances des CPE utilisant des semiconducteurs couplés ($\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ru(II)}$)¹³ et $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$)¹⁴ sont meilleures que celles des CPE n'utilisant qu'un simple semiconducteur. L'amélioration de la performance de ces cellules a été attribuée à la bonne séparation des charges photoinduites apportée par le couple semiconducteur.

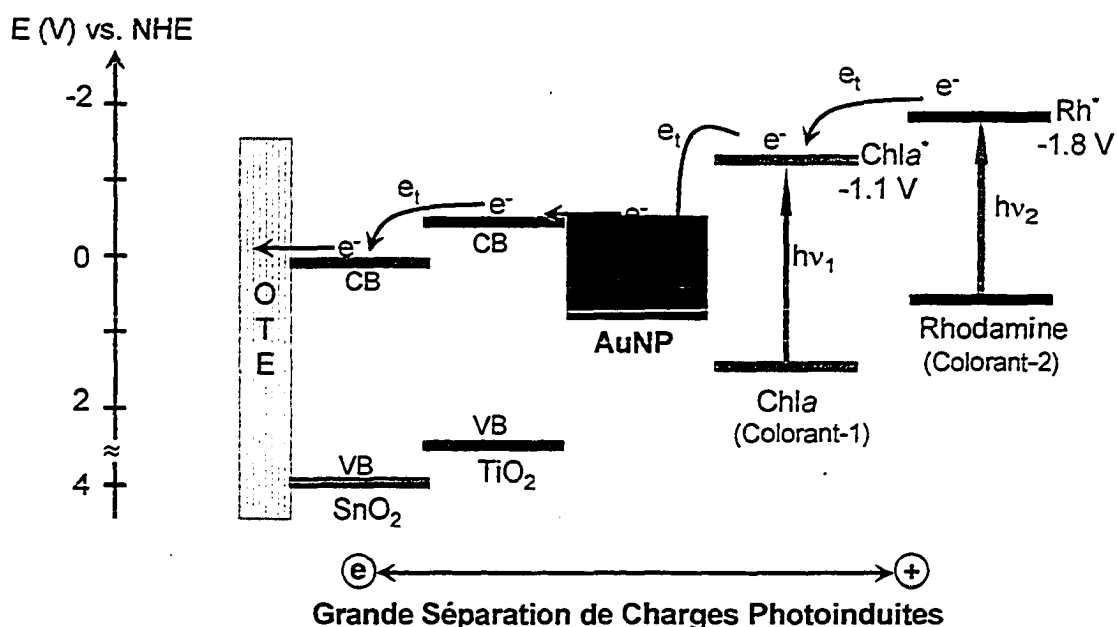


FIGURE 7.1: Illustration de la CPE à base de semiconducteurs et de sensibilisateurs couplés.

Récemment, Jana et Bhowmik ont montré que l'utilisation de différents couples de sensibilisateurs permet d'augmenter l'efficacité d'absorption de la lumière visible ainsi que l'efficacité de la CPE.²⁴ En outre, Tennakone et ses collaborateurs ont montré dans une étude sur des CPE à base de sensibilisateurs couplés que les deux sensibilisateurs formant le couple injectent simultanément des électrons à partir de leurs états excités dans la bande de conduction du semiconducteur.²⁵

7.4.2 Amélioration de l'efficacité des cellules photoélectrochimiques à base de SWCNT

Nous avons démontré au chapitre 6 que les films de SWCNT sont photoactifs et peuvent ainsi être utilisés dans la fabrication d'une nouvelle génération de CPE. Cependant nous avons constaté que l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) de la CPE utilisant l'électrode OTE/SnO₂/SWCNT comme photoanode n'a pas dépassé le 1%. Nous avons aussi souligné que le processus de recombinaison des charges est parmi les facteurs qui diminuent l'efficacité de ces cellules. Notre stratégie pour améliorer la performance de la CPE à base de SWCNT repose sur les trois points suivants (figure 7.2) :

- (i) Utilisation des AuNP comme accepteurs et transporteurs de charges,
- (ii) Assemblage des SWCNT de façon perpendiculaire à la surface de l'électrode OTE/SnO₂/AuNP,
- (iii) Sensibilisation des SWCNT par un pigment organique (ex. Chla).

La technique d'assemblage des SWCNT de manière perpendiculaire à la surface d'une électrode OTE a été récemment développée dans notre laboratoire.¹³ On s'attend à ce que l'excitation de l'électrode OTE/SnO₂/AuNP/SWCNT/Chla par une lumière visible conduise à l'injection des électrons à partir de l'état excité de la Chla vers les SWCNT. Ces derniers assureront le transport des électrons de manière unidimensionnelle^{26,27} vers les AuNP qui, à leur tour, les achemineront rapidement et efficacement vers l'électrode collectrice. Ainsi, on aura une très bonne séparation des charges photoinduites et par conséquent une meilleure efficacité de génération de photocourant par cette CPE.

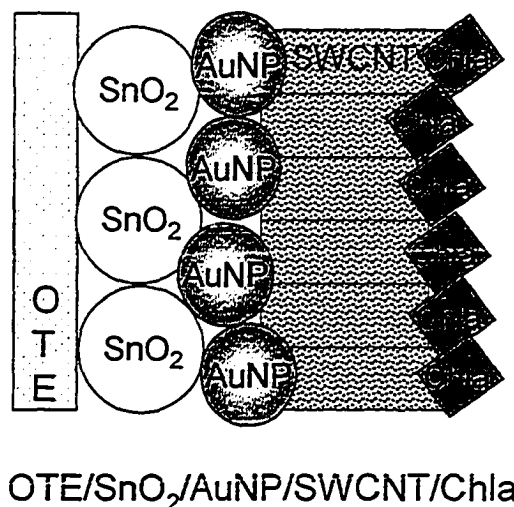


FIGURE 7.2: Illustration de la photoanode OTE/SnO₂/SWCNT/Chla.

7.4.3 Senseur à base de AuNP : "Nanosenseur"

Durant la dernière décennie, un grand intérêt a été accordé aux senseurs inorganiques afin de détecter les gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, NO, et les fluorocarbones) et les vapeurs de différents solvants organiques,^{28,29} mais leur performance, en termes de stabilité et sensibilité de détection, constituait un grand désavantage. Cela mena les chercheurs vers le développement de nouveaux senseurs à base de matériaux organiques ainsi que hybrides (inorganique-organique) en raison de leur bonne spécificité chimique de détection.^{30,31}

Récemment, les nanoparticules d'or (AuNP) ont été utilisées comme matériaux inorganiques dans la fabrication de senseurs grâce à leurs propriétés optiques et électroniques uniques, particulièrement celles de leur bande *plasmon* de surface (SPB). En effet, la surface des AuNP a été fonctionnalisée par des molécules organiques telles que ω -alcanethiol (ω -R-SH), où ω est un

groupement fonctionnel terminal (-OH, -COOH, -NH₃, etc.). Ainsi, plusieurs chercheurs ont démontré que les AuNP modifiées par ω -R-SH (AuNP-S-R- ω) permettent de détecter différents gaz et vapeurs organiques, à l'aide de mesures optiques et électroniques, dépendamment de la nature du groupement fonctionnel terminal ω .^{30,31} Dans ce type de senseurs, les AuNP fournissent la conductivité électrique alors que les molécules organiques à leur surface fournissent les sites d'interaction avec les molécules à détecter.

Nous avons souligné dans la section 1.6 du premier chapitre que la *SPB* des AuNP subit de grands changements lorsque des molécules sont liées à leur surface. Par conséquent, il est évident que la *SPB* des AuNP dans les senseurs AuNP-S-R- ω a été largement affectée suite à la modification de la surface des AuNP par des molécules alcanethiol (R-SH).³²

Notre stratégie pour utiliser les AuNP comme senseur repose sur leur utilisation sans modification (sans R-SH) en vue de détecter des gaz tels que les oxydes sulfureux et NH₃. Pour ce faire, les AuNP seront assemblées sous forme de film sur l'électrode OTE. Par la suite, des mesures d'absorption et de conductivité électrique seront effectuées simultanément sur l'électrode OTE/AuNP en absence et en présence de différentes quantités du gaz à détecter. Dans ce cas, nous utiliserons les variations de la *SPB* ainsi que les variations de la conductivité électrique de l'électrode OTE/AuNP comme paramètres de détection de différents gaz toxiques.

7.5 Bibliographie

- (1) Grätzel, M. *In: The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight*; Science Publishers S.A., Gordon and Breach, 12, pp 93-111, 1991.
- (2) Barazzouk, S.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 7744.
- (3) Barazzouk, S.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 716.
- (4) Quinn, B. M.; Liljeroth, P.; Ruiz, V.; Laaksonen, T.; Kontturi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6644.)
- (5) Katz, J. J. *CIBA Foundation Symposium* 61; Excerpta Medica: Amsterdam, 1979; p. 344.
- (6) Evans, T. A.; Katz, J. J. *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, 396, 414.)
- (7) Ipe, B. I.; George Thomas, K.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 18.
- (8) Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2764)
- (9) Fan, C.; Wang, S.; Hong, J. W.; Bazan, G. C.; Plaxco, K. W.; Heeger, A. J. *Proc. Nat. Acad. Sc. USA* **2003**, 100, 6297.
- (10) Chen, S.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **1998**, 280, 2098.
- (11) Chen, S.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9996.
- (12) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 320.
- (13) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7480.
- (14) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10047.
- (15) Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E. *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2423.

- (16) Kamat, P. V.; Thomas, K. G.; Barazzouk, S.; Girishkumar, G.; Vinodgopal, K.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10757.
- (17) Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 17015.
- (18) Ma, Y. Z.; Stenger, J.; Zimmermann, J.; Bachilo, S. M.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3368.
- (19) Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632.
- (20) Weller, H. *Ber. Bunsengens. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1361.
- (21) Kamat, P. V. *Prog. Reaction Kinetics* **1994**, *19*, 277.
- (22) Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Techno.* **1995**, *29*, 841.
- (23) Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 241.
- (24) Janaa, A. K.; Bhowmik, B. B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *122*, 53.
- (25) Perera, V. P. S.; itigala, P. K. D. D. P.; Jayaweera, P. V. V.; Bandarayake, K. M. P.; Tennakone, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13758.
- (26) Bockrath, M.; Cobden, D. H.; McEuen, P. L.; Chopra, N. G.; Zettl, A.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Science* **1997**, *275*, 1922.
- (27) Tans, S. T.; Devoret, M. H.; Dai, H. J.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Geerligs, L. J.; Dekker, C. *Nature* **1997**, *386*, 474.
- (28) Gardner, J. W. "Microsensors: Principles and Applications"; Wiley, New York, 1994.
- (29) Janata, J. In: *Principals of Chemical Sensors*; Plenum, New York, 1989.
- (30) Joseph, Y.; Guse, B.; Yashuda, A.; Vossmeier, T. *Sens. Actuators B* **2004**, *98*, 188.
- (31) Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Chang, Y. L. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 183.
- (32) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943.